ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLBESCHICHTETEN TITAN- UND HAFNIUMELEKTRODEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
CHRISTIAN BARTELS
aus Berlin

Düsseldorf 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0064

ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLBESCHICHTETEN TITAN- UND HAFNIUMELEKTRODEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Christian Bartels
aus Berlin
Düsseldorf 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. J. W. Schultze

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-H. Strehblow

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1982

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.J.W.Schultze angefertigt.

Mein Dank gilt

Herrn Prof.Dr.J.W.Schultze für seine vorbildliche wissenschaftliche Anleitung und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion,

den Kollegen, insbesondere Herrn Dr.M.M.Lohrengel, für die anregende Zusammenarbeit,

und Frau S.Sermon und Herrn P.Meisterjahn für die freundliche Unterstützung.

Mit Genehmigung des Dekans der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät wurden Teilergebnisse der Arbeit in Vorträgen oder Veröffentlichungen vorgestellt.

1) Chr.Bartels, J.W.Schultze, U.Stimming, M.A.Habib
"The Electrochemical Behaviour of Hafnium"
Electrochim.Acta 27,129(1982)

2) Chr.Bartels, J.W.Schultze
"Elektrochemisches Verhalten von Hafnium in salpetersauren Lösungen "
in F.Baumgärtner (Ed.) Nucleare Entsorgung,1,193(1981)
Verlag Chemie, Weinheim

3) J.W.Schultze, C.Bartels
"Electron Tranfer Reactions on Metal-Coated Passive Titanium I "
J.Electroanal.Chem.,zur Veröffentlichung eingereicht

4) C.Bartels, J.W.Schultze, U.Stimming, M.A.Habib
"Investigations on the Electrochemical Behaviour of Hafnium "
Extended Abstract,32.ISE Meeting, Dubrovnik, 1981

5) C.Bartels, J.W.Schultze
"Eigenschaften metallbeschichteter Passivschichten am Beispiel Ti/TiO_2/Au "
Bunsentagung, Ulm, 1982

6) J.W.Schultze, C.Bartels
"Electron Transfer Reactions on Metal Coated Titanium "
International Conference on Electronic and Molecular
Structure of Electrode-Electrolyte Interface,
Logan/Utah (USA), 1982

7) C.Bartels, J.W.Schultze
"Metal Coated Passive Films($Ti/TiO_2/Au$ and $Hf/HfO_2/Au$):
Electronic Properties and Catalytic Effects "
Extended Abstract, 33.ISE-Meeting, Lyon, 1982

" ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLBEDECKTEN TITAN- UND HAFNIUMELEKTRODEN "

1. EINLEITUNG.....9

2. EXPERIMENTELLES UND VERSUCHSANORDNUNG.....12
2.1 Aufbau der Meßapparatur.....12
2.2 Meßzelle und Lösungen 12
2.3 Meßverfahren.....15
2.4 Materialien und Probenhalter 16
2.5 XPS-Messungen und REM-Aufnahmen.....17

3. UNTERSUCHUNGEN AN HAFNIUM ÜBER DIE BILDUNG, DIE KORROSION UND DIE ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT DER PASSIVSCHICHT.....19
3.1 Problemstellung.....19
3.2 Literatur.....20
3.3 PASSIVSCHICHTBILDUNG.....22
3.3.1 Potentiodynamische Messungen.....22
3.3.2 Schichtbildung.....24
3.3.3 Temperaturabhängigkeit.....26
3.3.4 Kapazitätsmessungen, Bestimmung der DK.....28
3.4 KORROSION.....31
3.4.1 Stationäre Korrosion.....31
3.4.2 Lokale Korrosion.....31
3.4.3 Zusammenfassung der Korrosionsmessungen.....34

3.5 ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT.....36

3.5.1 Anodische Prozesse.....36

3.5.2 Kathodische Prozesse.....37

3.6 METALLABSCHEIDUNG AUF PASSIVEM HAFNIUM.....40

3.6.1 Potentiostatische Metallabscheidung.....40

3.6.2 Untersuchungen am System $Hf/HfO_2/Au$.....41
3.6.2.1 Au-Oxidation und Reduktion, Repassivierung.....41
3.6.2.2 Vergleich mit der Au-Elektrode.....43

3.6.3 Charakterisierung der Oberfläche, Bestimmung des Bedeckungsgrades.....45
3.6.3.1 Kapazitätsmessungen.....46
3.6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie.....47
3.6.3.3 XPS-Messungen.....51

4. UNTERSUCHUNGEN AN TITAN ÜBER DIE BILDUNG UND DIE ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT DER PASSIVSCHICHT....57

4.1 PASSIVSCHICHTBILDUNG.....57

4.1.1 Literaturüberblick.....57

4.1.2 Potentiostatische Schichtbildung.....59

4.1.3 Zeit-und Temperaturabhängigkeit der Oxidbildung.60

4.1.4 Kapazitätsmessungen, Bestimmung der DK.....62

4.1.5 Bestimmung der Donatorenkonzentration.....65

4.2 ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT.....71

4.2.1 Schichtdickenabhängigkeit.....71

4.2.2 Konzentrationsabhängigkeit.....72

4.2.3 Temperaturabhängigkeit.....75

4.3 METALLABSCHEIDUNG AUF PASSIVEM TITAN.....77

4.3.1 Galvanostatische Au-Abscheidung.....77

4.3.2 Messungen am System $Ti/TiO_2/Au$.....79
4.3.2.1 Au-Oxidation/Reduktion, Repassivierung.....79
4.3.2.2 Vergleich mit der Au-Elektrode.....82
4.3.2.3 Kapazitätsmessungen.....85

4.3.3 Oberflächenuntersuchungen,Bedeckungsgrad.....88
4.3.3.1 Kapazitätsmessungen.....88
4.3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie.....91
4.3.3.3 XPS-Messungen.....97

5. ELEKTRONENTRANSFER AN METALLBESCHICHTETEN ELEKTRODEN.102

5.1 Literatur.....102

5.2 ETR AN $Hf/HfO_2/Au$.....103

5.2.1 Elektrodenpräparation.....103

5.2.2 Abhängigkeit vom Redoxsysteme.....104

5.2.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und Redox-Konzentration.....106

5.3 ETR AN $Ti/TiO_2/Au$.....108

5.3.1 Elektrodenpräparation.....108

5.3.2 Oxidschichtdickenabhängigkeit.....109

5.3.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad.....114

5.3.4 Konzentrationsabhängigkeit.....117

5.3.5 Temperaturabhängigkeit.....120

Diskussion der Meßergebnisse

6. METALLBEDECKUNGSGRAD.....122

7. ELEKTRONENTRANSFERREAKTIONEN.....124

7.1 Grundlagen.....124

7.1.1 Modelle der elektronischen Leitfähigkeit.....124

7.1.2 Gurney-Gerischer Theorie.....128

7.2 ETR AM PASSIVEN HAFNIUM UND AN $Hf/HfO_2/Au$.....133

7.2.1 Modell der Passivschicht.....133

7.2.2 ETR an Hf/HfO_2.....134

7.2.3 ETR an $Hf/HfO_2/Au$.....136

7.3 ETR AN PASSIVEM TITAN.....137

7.3.1 Literatur.....137

7.3.2 Schichtdickenabhängigkeit.....138

7.3.3 Konzentrationsabhängigkeit.....141

7.3.4 Temperaturabhängigkeit.....142

7.3.5 Modell.....145

7.4 ETR AN $Ti/TiO_2/Au$.....152

7.4.1 Literatur.....152

7.4.2 Schichtdickenabhängigkeit.....153

7.4.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad.....156

7.4.4 Konzentrationsabhängigkeit.....161

7.4.5 Temperaturabhängigkeit.....164

7.4.6 Modell des Elektronentransfers.....167

7.4.7 Folgerungen.....175

8. ZUSAMMENFASSUNG.....178

9. LISTE DER SYMBOLE.....183

10. LITERATUR.....187

1.EINLEITUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von metallbeschichteten Passivelektroden. Im Vordergrund stand die Fragestellung nach dem elektronischen Verhalten der Diodensysteme (Me 1 - Oxid - Me 2).
Das System Me/Oxid/Me kann als Modellsystem einer modifizierten Elektrode verstanden werden. Unter einer Modifizierung wollen wir im Folgenden die Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit der Passivschicht verstehen. Als Elektrodenmaterial wurde Hafnium und das aus der gleichen Nebengruppe (IVb) stammende Titan gewählt. Titan wird bereits in vielfältiger Form als Ausgangsmaterial für Elektroden verwendet (z.B. dimensionsstabile Anoden DSA /1/), da es mechanisch stabil und korrosionsfest ist.
Auf Titan bildet sich durch anodische Polarisation nach einem Hochfeldmechanismus eine Oxidschicht aus, die n-leitend ist /2,3/.
Beim Hafnium kommt es zur Bildung einer isolierenden Oxidschicht /4,5/.
Der Vergleich zwischen den Systemen Ti/TiO_2 und Hf/HfO_2 erlaubt die Untersuchung der Einflüsse des halbleitenden und des isolierenden Oxides.
Am Hafnium sind erst wenige elektrochemische Untersuchungen durchgeführt worden. Daher waren umfangreiche Untersuchungen der Oxidbildung, der Korrosion und der elektronischen Leitfähigkeit notwendig, um den Elektronentransfer an Hf/HfO_2/Me-Elektroden zu verstehen.
Titan ist wegen seiner größeren technischen Bedeutung und wegen des Auftretens eines Fotostromes bei Beleuchtung/6/ bereits gut untersucht worden. Mit verschiedenen Redoxsystemen zeigt das passive Titan die Strom/Spannungskennlinie einer Diode /7/.
Redoxmessungen an metallbeschichteten Ti/TiO_2-Elektroden liegen zur Zeit noch nicht vor.
Yoneyama /8/ konnte an Ta/Ta_2O_5/Me-Systemen zeigen, daß

Festkörpermessungen der Strom/Spannungskennlinie und elektrochemische Messungen in guter Übereinstimmung stehen. Zur Interpretation der Strom/Spannungskennlinien werden unterschiedliche Modelle verwendet /9,10/. Ursache des Gleichrichtungsverhaltens kann eine Schottky-Barriere an der Phasengrenze Metall/Oxid, eine Leitfähigkeit nach dem Poole-Frenkel-Mechanismus oder eine Begrenzung durch eine Raumladungsrandschicht (s.Kap.7) sein.
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Systeme Hf/HfO_2, $Hf/HfO_2/Au$ und Ti/TiO_2, $Ti/TiO_2/Au$ mit Hilfe von Kapazitätsmessungen, Messungen des Elektronentransfers (Redoxmessungen) und Oberflächenmethoden (REM, XPS) untersucht.
Im Vordergrund standen die Untersuchungen des ETR. Er wurde in Abhängigkeit vom Potential ε, von der Oxidschichtdicke d_{ox}, der Konzentration des Redoxelektrolyten c, der Temperatur T und dem Goldbedeckungsgrad Θ untersucht.

$$i = f(\varepsilon, d_{ox}, c, T, \Theta)$$

Die Ergebnisse der Messungen erlauben Aussagen zu vier Bereichen:

1. Elektronentransfer an den Passivschichten des Ti und des Hf.
2. Elektronentransfer an den metallbeschichteten Titan- und Hafniumelektroden.
3. Katalytische Aktivität der Edelmetallbeschichtung.
4. Eigenschaften dünner Oxidschichten.

Beim Aufbau der Arbeit wurde teilweise die Trennung des experimentellen Teils und der Diskussion der Ergebnisse durchbrochen, da es an einigen Stellen sinnvoll war, die Ergebnisse der Literatur und die eigenen Meßwerte zu vergleichen.
Abb.1 zeigt ein Flußdiagramm über den Aufbau der Arbeit, wie er sich auch in dem Inhaltsverzeichnis widerspiegelt.

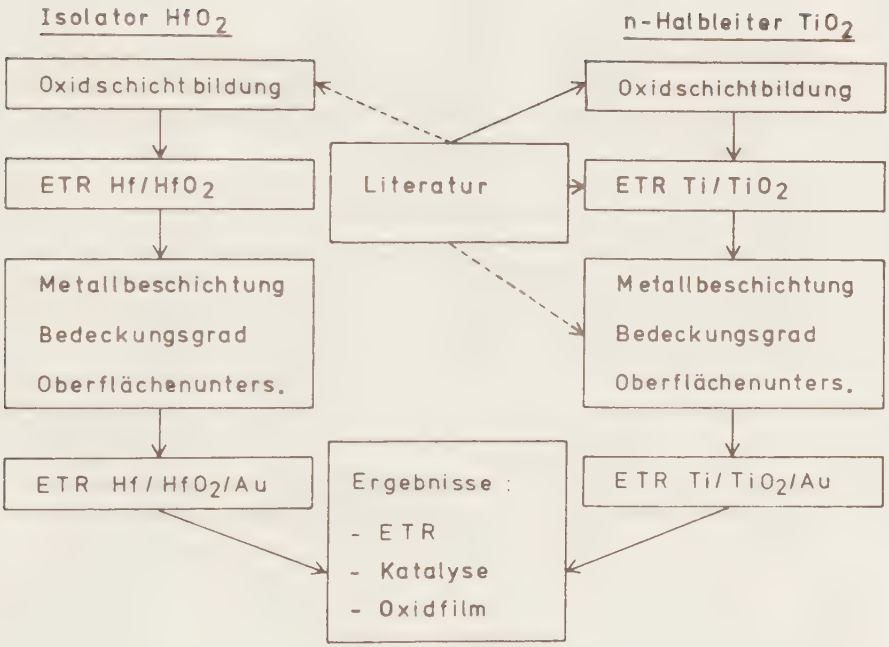

Abb.1: Schematischer Aufbau der Arbeit in einem Flußdiagramm

2. EXPERIMENTELLES UND VERSUCHSANORDNUNG

2.1 Aufbau der Meßapparatur

Die Messungen erfolgten an einer komplexen elektrochemischen Meßanordnung, so daß alle gängigen elektrochemischen Untersuchungsmethoden angewendet werden konnten. Im wesentlichen besteht die Apparatur aus folgenden Komponenten:
Elektronischer Bereich:
Potentiostat(Pot 7405 ELS , Eigenentwicklung von M.M.Lohrengel, W.Schiller, FU-Berlin) mit Mitkopplungsverstärker, Addierer,Impedanzwandler zur Messung von ε,und Differenzverstärker zur Messung von i (s.Abb. 2);
Impulsgeneratoren (Tektronix R 260l, 26G3,26G2) verbunden mit digitaler Zeitsteuerung für Impulsprogramme, Dreiecksgenerator sowie zur Registrierung ein Streifenblattschreiber (Linseis) und ein XYY-Schreiber (HP 7046 B); Galvanostat (Knick), Integrator; die Impedanzmessungen erfolgten mit einem modularen Lock-in System (Fa. Brookdeal) bestehend aus folgenden Einzelkomponenten: Sinusgenerator (9473), Referenzeinheit (9422), Phasenempfindlicher Verstärker (9412) und Vorverstärker (9452) .
Elektrolytischer Teil:
Meßzelle mit Lugginkapillare, Bezugselektrode, Gegenelektrode, Gaseinleitung, Thermostat und Dosimaten (Metrohm) (s.Abb. 3).

2.2 Meßzelle und Lösungen

Die verwendete Meßzelle (s.Abb.3) wurde aus Duran-Glas der Fa.Schott gefertigt. Durch sechs NS14.5 Schliffe erfolgt die Gaseinleitung (N_2 , 99,995%), die Elektrolytzuführung, die Zuleitung von tridest.Wasser zur Spülung der Zelle, der Einsatz des Elektrolythebers der BE, die Temperaturmessung und das Einsetzen der GE (Au-Blech, 99.999%, Fläche 1cm^2). Die

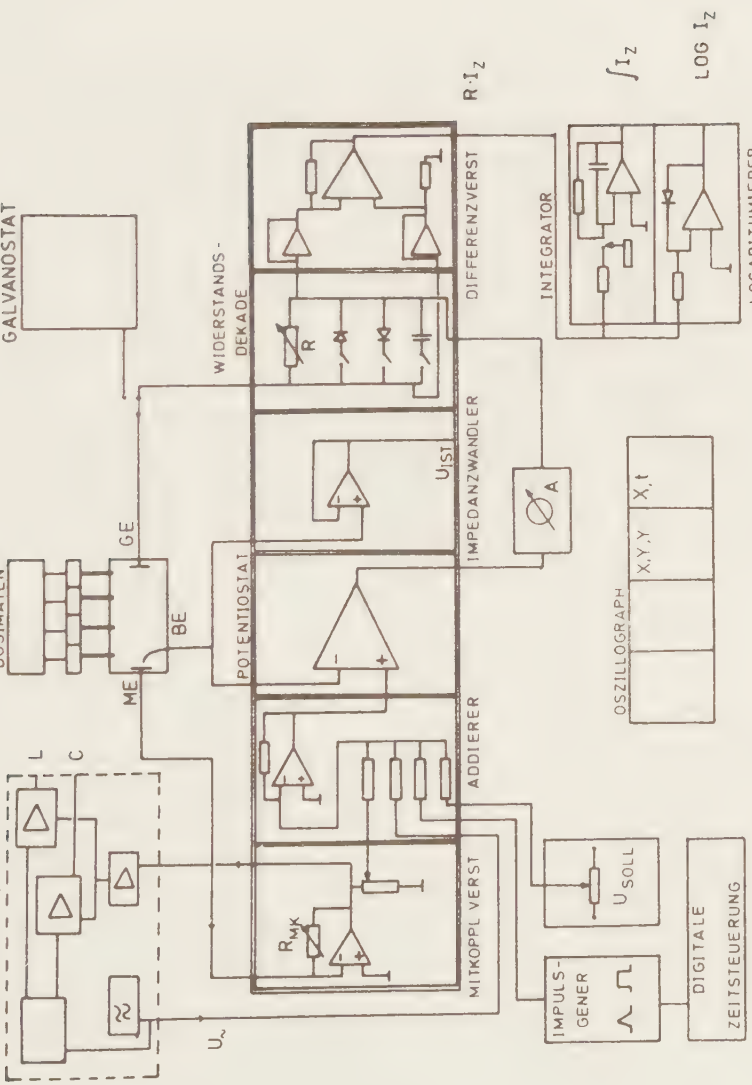

Abb.2: Aufbau der Meßapparatur

Meßelektrode wurde durch den mittelzentrierten NS 29 Schliff in die Zelle eingesetzt. Das System wurde bei 25°C thermostatisiert. Schnelle Temperaturänderungen wurden mit Hilfe einer Umschaltanlage auf einen zweiten Thermostat erreicht.

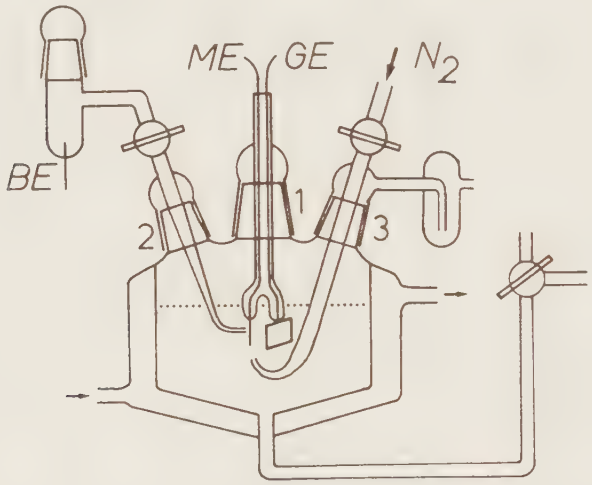

Abb.3:Meßzelle mit Meßelektrode (ME), Gegenelektrode (GE) Bezugselektrode (BE) und Stickstoffeinleitung (N_2)

Die Lösungen wurden aus p.a. Chemikalien unter Verwendung von tridestilliertem Wasser (L < 1 µS) hergestellt.
Die Messungen erfolgten in saurer Lösung (1 m $HClO_4$, 1 m HNO_3, 0.5 m H_2SO_4; pH =0), in neutraler Lösung (Boratpuffer $NaClO_4$, H_3BO_3, $Na_2B_4O_7$; pH=7) und in alkalischer Lösung (NaOH; pH=13.8).Die Metallabscheidung erfolgte aus einer 0.05 m $CuSO_4$ und einer 0.001 m $HAuCl_4$- Lösung. Als Redoxelektrolyte dienten 0.05 m $Fe(SO_4)\cdot 7\ H_2O$/ $Fe_2(SO_4)_3\cdot 5\ H_2O$, 0.05 m $Ce(SO_4)_2\cdot 4\ H_2O$/ $Ce_2(SO_4)_3\cdot 5\ H_2O$ und 0.05 m $UO_2(NO_3)_2\cdot 6\ H_2O$.
Die Sulfatsalze wurden gegenüber den Chloridsalzen bevorzugt, da diese die Korrosionsrate stark beeinflussen.

2.3 Meßverfahren

Je nach Problemstellung wurden potentiostatische, potentiodynamische ($d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s) und galvanostatische Messungen durchgeführt /11,12/.
Die Oxidbildung wurde häufig nach einer potentiostatischen Zweistufenpolarisation durchgeführt. Dabei wurde das Potential zweier Rechteckgeneratoren, angesteuert durch die Digitaluhren, über den Addierer jeweils für t=100 s bei ε_1 und t=400 s bei ε_2 auf den Potentiostaten gegeben.
Die Kapazitätsmessungen erfolgten mit Hilfe eines Lock-in-Systems. Unter potentiostatischen Bedingungen wird dem Gleichspannungssignal eine Sinusspannung (U_{eff}= 316 μV, f= 1kHz) überlagert. Das Sinussignal wird im phasenempfind-

$$1/\bar{Z} = 1/R + i\omega C \qquad (2)$$

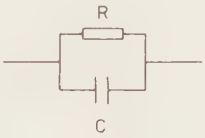

Abb.4: Einfache Parallelschaltung von Widerstand (R) und und Kapazität (C)

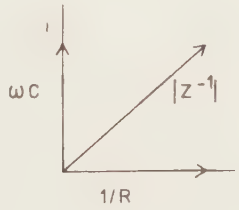

Abb.5: Gauß´sche Zahlenebene zur Darstellung des Widerstandes und der Kapazität

lichen Verstärker mit dem stromproportionalen Signal (nach Vorverstärkung um 20 - 40 dB) verglichen, der eine der kapazitiven Komponente proportionale Gleichspannung liefert. Die Phasenverschiebung an der Meßelektrode zwischen $U_{\sim}$ und $I_{\sim}$ wird vom Lock-in System als ohm´sche (R) und kapazitive (C) Komponente der komplexen Gesamtimpedanz einer Parallelschaltung dargestellt (s.Abb.4).
Zur Beschreibung der komplexen Gesamtimpedanz $\bar{Z}$ sind, wie die Darstellung in der Gauß´schen Zahlenebene zeigt (s.Abb.5),die Angabe vom Phasenwinkel φ und dem Betrag $|Z^{-1}|$ oder der Kapazität C und des Leitwertes 1/R notwendig. Experimentell wurde nur die kapazitive Komponente registriert. Zur Eliminierung von Phasendrehungen in den elektronischen Baugruppen erfolgte ein Abgleich des Systems an einem sinnvollen Ersatzschaltbild der Elektrode /13,14/. Der Vorteil des oben beschriebenen Kapazitätsmeßverfahrens liegt in der Möglichkeit, daß z.B. bei einer potentiodynamischen Messung der Strom und die Elektrodenkapazität gleichzeitig registriert werden können. Einmalige Vorgänge, wie die Repassivierung (siehe Kap. 4.3), sind dadurch meßbar.

2.4 Materialien und Probenhalter

Die Untersuchungen wurden an hochreinen polykristallinen Metallen durchgeführt.
Es fanden dabei sowohl Drähte (Hf 99.97%, ⌀ 1 mm ; Ti 99.9 %, ⌀ 1 mm) als auch Bleche (Hf 99.95%, ⌀ 10mm und Hf 99.6%; Ti 99.9% und 99.6% ⌀ 10 mm, Fa. HEK, Lübeck) Verwendung. Die unterschiedlichen Reinheitsgrade hatten keinen Einfluß auf die Meßergebnisse.
Die Drähte wurden mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers (Leguval H und M) eingekittet oder aber im Fall von Hf mit einem Spezialglas verschmolzen (Ausdehnungskoeffizient

$5.9 \cdot 10^{-6}/K^{-1}$, Fa Schott Nr. 2954).Die Bleche wurden zu Rundlingen (⌀ 10mm) weiterverarbeitet und in einem Spezialteflonhalter fixiert. Die Kontaktfläche zum Elektrolyten beträgt 0.5 cm^2 . Vor allem bei Proben für vakuumspektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen war dieses Verfahren vorteilhaft. Das elektrochemische Verhalten der Elektroden war von der Metallhalterung unabhängig.

Die Metalle wurden vor den elektrochemischen Untersuchungen mechanisch gereinigt, entfettet, elektropoliert /15/ und zur Entfernung der Luftoxidschicht in einer Lösung aus konz. HF, konz. HNO_3 und H_2O (1:4:5) geätzt /16/.Das Ätzen verursacht jedoch eine Aufrauhung der Elektrodenoberfläche, und die Rauhigkeit wird durch einen Rauhigkeitsfaktor von r=1.5 berücksichtigt.

2.5 XPS-Messungen und REM-Aufnahmen

Die XPS-Messungen wurden an einem Gerät der Fa. Vacuum Generator durchgeführt . Abbildung 6 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die Proben werden über eine Probenschleuse in die Präparationskammer gebracht. Mit einer Ionenkanone können die Proben durch Sputtern gereinigt werden. Das Probenwechselsystem erlaubt einen problemlosen Weitertransport in die Analysenkammer. Die XPS-Untersuchungen erfolgten mit einer Mg-K_α Röntgenquelle. Der über der Probe angebrachte Kugelenergieanalysator erlaubt die Bestimmung der Energie der Elektronen. Der zu untersuchende Energiebereich der Bindungsenergien kann vorgewählt werden. Die in einem bestimmten Energieintervall auftretenden Elektronen werden von dem am Ende des Enegieanalysators sitzenden Channeltron aufgenommen und nach Verstärkung direkt als Zahlrate (Counts/sec) auf dem XY-Schreiber gegen die Bindungsenergie (E_B) dargestellt.
Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Elektroden-

oberfläche erfolgten an einem Gerät der Fa. ISI (Typ Super II). Die oxidbedeckten Titan-und Hafniumelektroden wurden durch Leitsilber mit dem Probenträger verbunden, um eine elektrostatische Aufladung der Proben zu verhindern. Nach dem Einschleusen in die Analysenkammer konnten Aufnahmen bei 100- bis 30000-facher Vergrößerung aufgenommen werden.

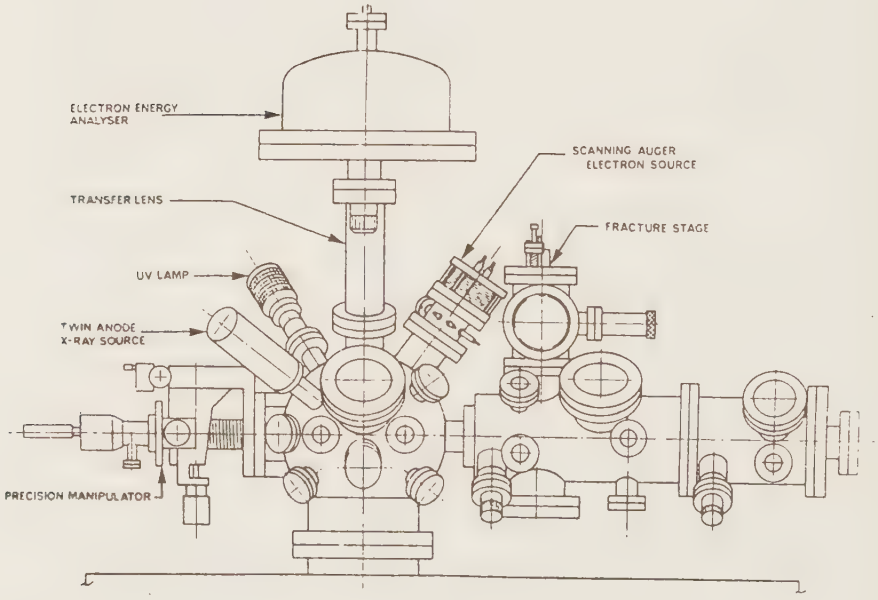

Abb.6: Schema der XPS-Apparatur mit Probensystem, Rezipient, Energieanalysator und Probenmanipulator

3. UNTERSUCHUNGEN AN HAFNIUM ÜBER DIE BILDUNG, DIE KORROSION UND DIE ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT DER PASSIVSCHICHT

3.1 Problemstellung

In Kap.1 ist bereits ausführlich auf die Zielsetzung der Untersuchungen am System Hf/HfO_2 eingegangen worden. In den Veröffentlichungen von Bartels, Schultze et al. /4/ und Bartels,Schultze /17/ sind die Ergebnisse bereits vorgestellt worden. Die folgende Darstellung beschränkt sich daher auf die wesentlichen Ergebnisse der Messungen zur

- Oxidbildung
- Korrosion
- und zu den elektronischen Eigenschaften,

soweit sie für die Ergebnisse an den metallbeschichteten passiven Hafniumelektroden von Bedeutung sind.

Hafnium zeigt als Element der vierten Nebengruppe ähnliche Eigenschaften wie andere Übergangsmetalle (Ti, Zr, Nb, Ta etc.)/18/. Neben der hohen mechanischen Festigkeit und Zähigkeit ist die Korrosionsstabilität ein wichtiger Faktor für die Verwendbarkeit der Materialien. Die Ursache für die Korrosionsbeständigkeit ist die Bildung einer schützenden Oxidschicht. Viele Arbeiten aus dem Bereich der elektrochemischen Forschung haben sich mit der Oxidschichtbildung beschäftigt /19,20,21/. Über das elektrochemische Verhalten von Hf /22-27/ und der Oxidschicht /28,29/ ist jedoch wenig bekannt.
Die Korrosionsuntersuchungen haben sich auf die Bestimmung von Gewichtsverlusten beschränkt /30/. Besondere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich für das Hafnium auf Grund des hohen Neutroneneinfangquerschnittes (102 barn /31/). Als heterogener Neutronenabsorber soll es im Rahmen der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen zur Kritikalitätssicherung im PUREX-Prozeß eingesetzt werden /32/.

3.2 Literatur

Folgende thermodynamische Daten sind über das System Hf/HfO_2 bekannt. Das Standardpotential für die Reaktion

$$Hf \rightleftharpoons Hf^{4+} + 4\,e \qquad (3)$$

wird mit $\varepsilon_o = -1.7V$ angegeben /25/(berechnet aus thermochemischen Daten). Im Pourbaix-Diagramm sind die thermodynamischen Existenzbereiche der verschiedenen bekannten Hf-Spezies in Abhängigkeit vom Potential und pH-Wert dargestellt /25/.
Die Hf^{4+} -Ionen sind danach in wässriger Lösung nicht beständig. Bis zum pH = 1.3 werden HfO^{++} -Ionen gebildet; bei höheren pH-Werten ist ausschließlich HfO_2 stabil.
Das Potential der Oxidelektrode, gebildet nach der Reaktion

$$Hf + 2\,H_2O \rightleftharpoons HfO_2 + 4\,H^+ + 4\,e \qquad (4)$$

ist mit $\varepsilon = -1.69\ V - 0.059\ pH$ (für $HfO_2 \cdot H_2O$) im Vergleich zur Wasserstoffelektrode so negativ, daß das Metall sich immer mit einer schützenden Oxidschicht bedeckt.

Vom Hafniumdioxid (M = 210.49 g/mol) sind mehrere Modifikationen bekannnt, die sich von der kubischen Struktur (C1) mit einer Dichte von $\rho = 9.68\ g/cm^3$ /33/ ableiten. Die genaue Struktur der Passivschichten ist noch ungeklärt.
Fotoelektrochemische Messungen ergeben einen , für einen Isolator typischen, Bandabstand von $E_g > 5.1$ eV /4/.

Die Arbeiten von Misch, Ruther /23/ und Saxena /28/ sowie Huber /29/ berichten über die Bildung von dicken isolierenden Oxidschichten, die durch Polarisierung in HNO_3 bis 180 V erhalten wurden. Unter besonderen Bedingungen soll sich jedoch auch eine gut leitende Oxidschicht ausbilden /22/. Dabei spielt die gewählte galvanostatische Stromdichte eine entscheidende Rolle. Untersuchungen über den Transport von Metall- und Sauerstoffionen bei der Oxidbildung mit Hilfe

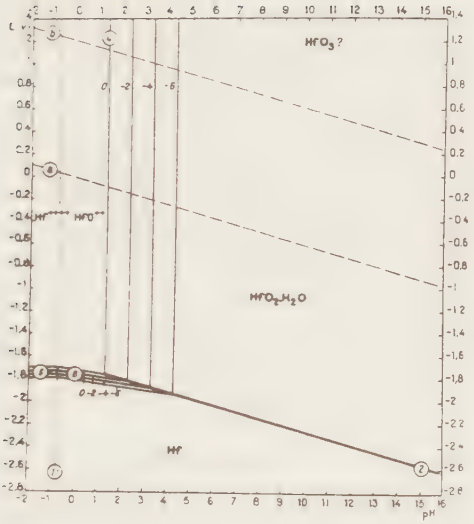

Abb.7: Potential-pH-Diagramm für das System Hf/H_2O nach thermodynamischen Daten /25/

der Radiotracer-Technik durch Davies u.a./34/ zeigen, daß die Wanderung der Sauerstoffionen den Schichtaufbau bewirkt.

Bisher sind erst wenige Daten bekannt, die die elektronischen Eigenschaften der Oxidschicht beschreiben. Die Messungen von Huber an Oxiden mit der Struktur $Hf/HfO_2/Pd$ (d ≈30nm) zeigen Gleichrichtungsverhalten /29/. Die Dielektrizitätskonstante wurde mit DK =15 bestimmt /28/. Ahlgren u.a. konnten bei fotoelektrochemischen Untersuchungen keinen Fotostrom unter stationären Bedingungen nachweisen /35/. Festkörperuntersuchungen der Phasengrenze Metall/Gas zeigen, daß die Sauerstoffadsorption zu einer schnellen Oxidbildung führt /36,37/. Andere Gase wie Wasserstoff und Stickstoff können in dem Metall gelöst werden /38/.

3.3 PASSIVSCHICHTBILDUNG

3.3.1 Potentiodynamische Messungen

Da sich Hf bereits an der Luft durch eine dünne Oxidschicht schützt und diese das elektrochemische Verhalten des Materials entscheidend bestimmt, wurde zuerst die Oxidschichtbildung untersucht. Abbildung 8 zeigt die Oxidschichtbildung in 1 m HNO_3.
Die geätzte Elektrode wird in den Elektrolyten eingesetzt, und es stellt sich ein Ruhepotential ε(i=0) zwischen -0.2 und 0.4 V ein. Dieses Mischpotential entsteht durch die Kom-

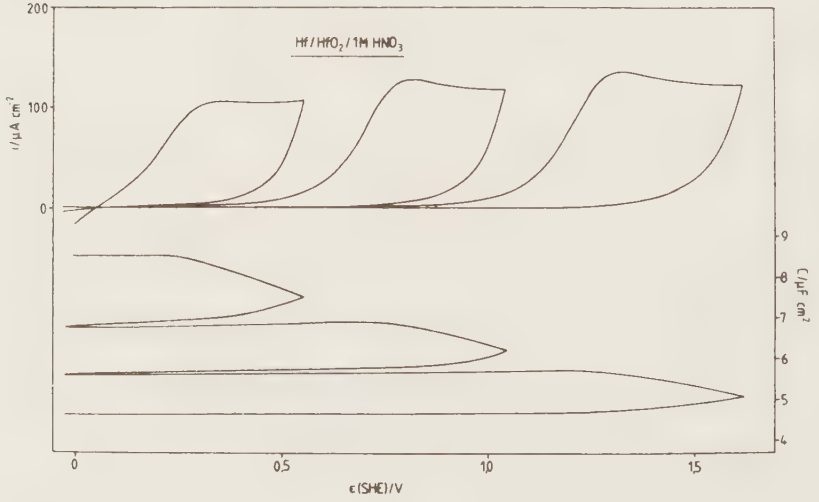

Abb.8: Potentiodynamische Messung der Oxidbildung an einer Hafniumelektrode; rechte Skala: Elektrodenkapazität

pensation mehrerer Teilstromdichten (überwiegend $i(H_2)$ und i(Kor)), hängt jedoch ebenfalls von der Oxidschichtdicke ab.

Beginnend vom Ruhepotential wird das Potential mit einem Vorschub von 25 mV/s bis auf Oxidbildungspotentiale ε_p erhöht. Durch die anodische Polarisierung erfolgt überwiegend eine Oxidschichtbildung mit Stromdichten i $\approx$ 100 $\mu A/cm^2$. Im Rücklauf findet keine Reduktion des Oxides statt, sondern es sind nur kleine Stromdichten zu messen, die auf eine kapazitive Umladung und Korrosion zurückzuführen sind.
Erhöht man nach dieser irreversiblen Oxidbildung im zweiten potentiodynamischen Durchlauf das Oxidbildungspotential ($\varepsilon_{P1} > \varepsilon_{P2}$), so wächst das Oxid erst dann weiter, wenn ε_{P1} überschritten wird. Neben der nach Gl. (4) ablaufenden Oxidbildung und der Korrosion nach Gl. (3) kann bei niedrigen Potentialen ($\varepsilon <$ 0V (SHE)) ebenfalls eine Wasserstoffentwicklung

$$2\ H^+ + 2\ e \rightleftharpoons H_2 \qquad (5)$$

oder bei höheren Potentialen ($\varepsilon >$ 1,23 V (SHE)) eine Sauerstoffentwicklung stattfinden.

$$2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e \qquad (6)$$

Der Gesamtstrom i kann sich daher aus den Teilstromdichten für die Oxidbildung i_{ox}, die Korrosion i_{Kor}, die Sauerstoffentwicklung i_{O_2}, die Wasserstoffentwicklung i_{H_2} und die kapazitive Umladung i_c zusammensetzen.

$$i = i_{ox} + i_{Kor} + i_{O_2} + i_{H_2} + i_c \qquad (7)$$

Bei anodischer Polarisierung wird unter der Voraussetzung, daß $i_{ox} >> i_{Kor} + i_{O_2}$ ist , der Gesamtstrom i $\approx i_{ox}$ sein. Eine genaue Auftrennung der Einzelstromdichten ist jedoch nur mit Hilfe einer separaten Untersuchungsmethode (z.B. radiochemische Korrosionsmessung) möglich.

3.3.2 Schichtbildung

Zur Bestimmung der Oxidschichtdicke Δd_{ox} benutzt man die während der anodischen Polarisierung geflossene Ladung ΔQ_{ox}.

$$\Delta Q_{ox} = \int i \, dt \qquad \Delta d = \frac{\Delta Q_{ox} \; M}{z \; F \; \rho \; r} \qquad (8)$$

Dabei ist M = 210.49 g/mol das Molekulargewicht des HfO_2, ρ = 9.68 g/cm^3 /39/ die Dichte, r der Rauhigkeitsfaktor und F die Faradaykonstante.
Die Genauigkeit der nach diesem Verfahren bestimmten Schichtdicken Δd ist begrenzt. Neben der Verfälschung der Ladungsmenge ΔQ_{ox} durch Parallelreaktionen (s.Gl.7, auch als Ladungsausbeute bezeichnet) ,sind die Dichte der dünnen Oxidschich-

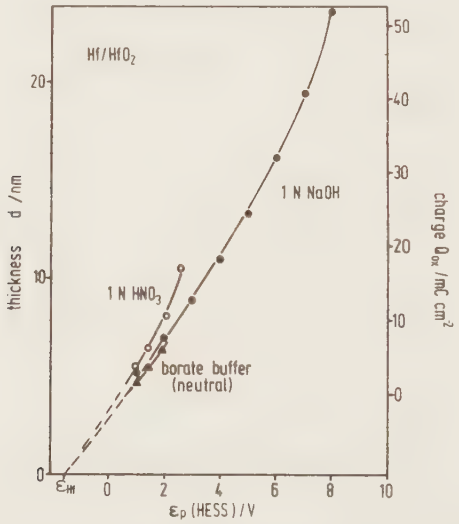

Abb.9: Ladung Q_{ox} und Oxidschichtdicke d des HfO_2 als Funktion des Schichtbildungspotentials ε_p bei pH = 0, 7.2 und 14

ten und der Rauhigkeitsfaktor unbekannt. Für die Dichte der Oxidschicht wurde die Dichte des kompakten HfO_2 einge-

setzt. Der Rauhigkeitsfaktor könnte aus Vergleichsmessungen mit idealen Einkristallen bestimmt werden. Experimentelle Daten liegen dafür zur Zeit nicht vor. Daher erfolgte eine sinnvolle Abschätzung mit einem Zahlenwert von r = 1.5 . Die drei fehlerhaften Größen ΔQ_{ox} , ρ und r führen dazu, daß die Schichtdicke d und die daraus abgeleiteten Größen, wie die Dielektrizitätskonstante DK (s. Gl.13), die Donatorenkonzentration N_D (s.Gl.38) , die Schichtbildungsrate d(d)/dε (s.Gl.9) und die Dicke der Raumladungsrandschicht d_{RRS} maximal mit einem Fehler von ±20% behaftet sind.

In Abb.9 ist die Oxiddicke bzw. die Oxidladung Q_{ox} gegen das Oxidbildungspotential ε_p aufgetragen. Die Oxiddicke nimmt linear mit dem Potential zu, wie es für die feldstärkeabhängige Oxidbildung auf Ventilmetallen typisch ist.

$$d = \Delta d + d_o = 2\,\varepsilon_p + 4.1 \quad /nm \qquad (r = 1.5) \qquad (9)$$

Messungen in 0.5m H_2SO_4 zeigen, daß die Oxidbildung dort ebenfalls mit einer Schichtbildungsrate von 2 nm/V erfolgt. Die Oxidschichten sind dabei in den verschiedenen Elektrolyten trotz gleicher Oxidbildungsrate unterschiedlich stabil, wie das Auftreten der lokalen Korrosion zeigt (s.Kap. 3.4.2). Die Oxidbildung in den verschiedenen Elektrolyten (1 m $HClO_4$, pH = 0; Borat-Puffer, pH=7; 1m NaOH, pH=13.7) verschiebt sich um 60 mV/pH, so daß das Gleichgewicht nach Gl.(10)

$$H_2O \rightleftharpoons OH^-_{ox} + H^+(aq) \qquad (10)$$

an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt eingestellt ist.
Die Abweichung vom linearen Zusammenhang bei höheren Potentialen ist auf den zunehmenden Einfluß der Korrosion und der Sauerstoffentwicklung zurückzuführen.
Der Schichtbildungskoeffizient k=2 nm/V liegt in der gleichen Größe wie an anderen Ventilmetallen; das entspricht einer sehr hohen Feldstärke von $5.0 \cdot 10^6$ V/cm.

Der Wert für die Restoxidschichtdicke d_o = 4.1 nm, die auch nach dem Ätzen auf dem Metall verbleibt, konnte aus Kapazitätsmessungen durch Extrapolation von 1/C = 0 bestimmt werden (s.Kap.3.3.4). Benutzt man den Wert für d_o zur Extrapolation auf d =0, so erhält man das Oxidbildungspotential ε_{ox} von -1.55 V. Es ist nicht mit dem thermodynamischen Oxidbildungspotential identisch, sondern enthält noch die Überspannung η_M (für die Metallionen) und η_{O_2} (für die Sauerstoffionen)/4/ bei der Schichtbildung.

3.3.3 Temperaturabhängigkeit

Zur genaueren Untersuchung der Oxidbildung bei verschiedenen Temperaturen wurde eine Meßreihe unter potentiodynamisch/potentiostatischen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eine geätzte Elektrode wurde in 1 m HNO_3 potentiodynamisch mit $d\varepsilon/dt$ = 25 mV/s bis 2 V (SHE) polarisiert und anschließend unter potentiostatischen Bedingungen bei 2 V belassen.
Abb. 10 zeigt die Ladung in Anhängigkeit von der Zeit für drei Temperaturen. Es zeigt sich, daß die Oxiddicke $d \sim Q$ mit steigender Temperatur (bei $i_{ox} >> i_{Kor}$) zunimmt; aus Kapazitätsmessungen kann entnommen werden, daß das Oxid nach dem potentiodynamischen/potentiostatischen Umschalten nur noch sehr wenig weiterwächst und die Schichtdicke nach ca. 150 s konstant bleibt. Dies ist der Fall , wenn der Schichtbildungsstrom i_{ox} gleich dem Korrosionsstrom i_{Kor} wird, d.h., es werden genauso viele Ionen vom Metall in das Oxid wandern, wie Metallionen in die Lösung gehen. Bei höheren Temperaturen steigt die Q(t) -Kurve jedoch weiterhin an; dies ist auf eine Erhöhung des stationären Korrosionsstromes i_{Kor} zurückzuführen.
Sowohl die Ionenwanderung (Oxidschichtbildung) als auch der Durchtritt der Metallionen durch die Helmholtzschicht (Korrosionsstrom) sind stark gehemmte Prozesse. Eine Erhöhung

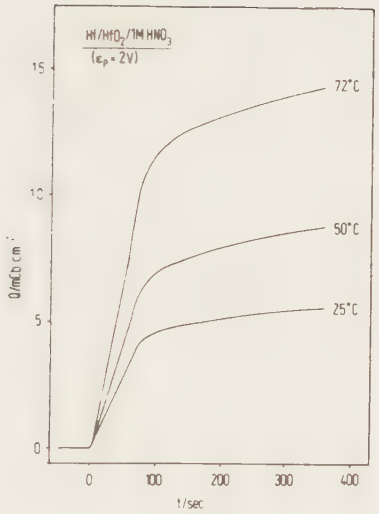

Abb.10: Ladung Q bei potentiodynamisch/potentiostatischer Polarisation ($d\varepsilon/dt$ = 25 mV/s bis 2V, dann ε = 2V=konst) als Funktion der Zeit t und der Temperatur

des Potentials bzw. der Temperatur bewirkt eine Beschleunigung durch eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie (E_a) bzw. eine erhöhte Zahl mobiler Ionen.

$$\lg i_{ox} = -\frac{E_{ox}}{2.3\ RT} + \frac{a\ F\ \Delta\varphi_{ox}}{2.3\ RT\ d} + \text{Konst} \qquad (11)$$

$$\lg i_{Kor} = -\frac{E_{Kor}}{2.3\ RT} + \frac{\alpha\ F\ \Delta\varphi_{H}}{2.3\ RT} + \text{Konst}' \qquad (12)$$

wobei E_{ox} und E_{Kor} die Aktivierungsenergien, a den Sprungabstand im Oxid und α den Durchtrittsfaktor bedeuten. $\Delta\varphi_{ox}$ und $\Delta\varphi_{H}$ sind die Potentialabfälle im Oxid und in der Helmholtzschicht (s.Abb.11).

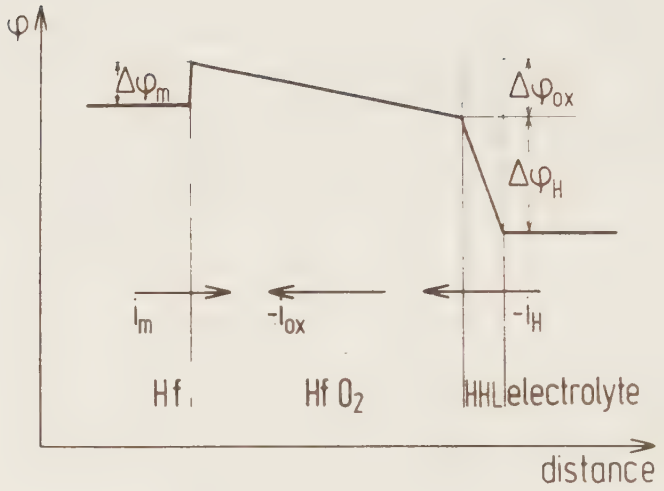

Abb.11: Vereinfachte Darstellung der Potentialverteilung und der Ionenwanderung im System Hf/HfO_2/Elektrolyt; ($\Delta\varphi_m$ Potentialsprung an der Phasengrenze Metall/Oxid, $\Delta\varphi_{ox}$ im Oxid und $\Delta\varphi_H$ in der Helmholtzschicht, i_m, i_{ox}, i_H = Stromdichten der Hf^{4+}- und O^{2-} -Ionen an den Phasengrenzen und im Oxid)

3.3.4 Kapazitätsmessungen, Bestimmung der DK

Zur genaueren Charakterisierung der Deckschicht auf Hafnium erfolgte synchron mit der Untersuchung der Oxidschichtladung (Q) die Bestimmung der Elektrodenkapazität(C) . In Abb.8 ist der Verlauf der Messung der Kapazität mit dem Potential bei mehrmaligem potentiodynamischen Durchlauf wiedergegeben. Mit zunehmender anodischer Schichtbildung sinkt die Kapazität ab; im Rücklauf bleibt sie bis -1V konstant, d.h. sie ist potentialunabhängig.
Geht man zur Interpretation vereinfachend davon aus, daß das

oxidbedeckte Hafnium sich wie ein Kondensator verhält, so sollte die reziproke Kapazität linear mit der Schichtdicke zunehmen.

$$\frac{1}{C} = \frac{\Delta d + d_o}{D\ DK\ r} = \text{konst}\ (\Delta Q_{ox} + Q^{\circ}_{ox}) \qquad (13)$$

wobei DK bzw. D die Dielektrizitätskonstanten des Oxides bzw. des Vakuums sind.

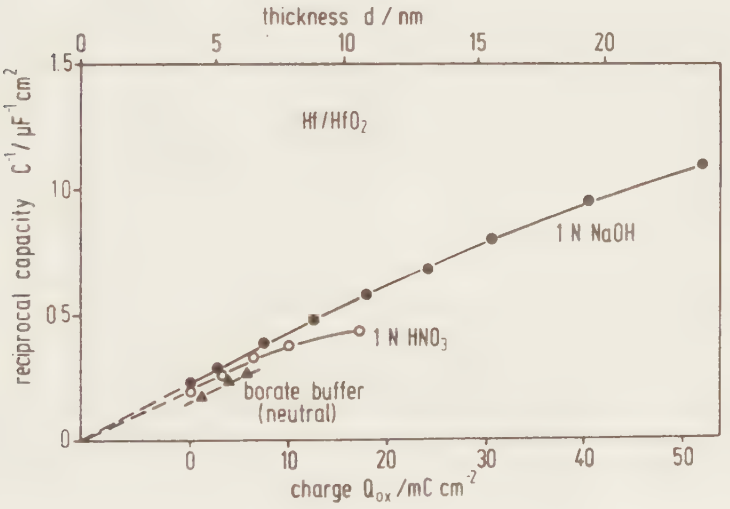

Abb.12: Reziproke Elektrodenkapazität 1/C in Abhängigkeit von der Ladung Q bzw. der Oxidschichtdicke d des HfO_2 bei pH 0, 7.2 und 14

Bei einer genaueren Untersuchung muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Oxidkapazität ($1/C_{ox}$) nur einen Teil der komplexen Elektrodenkapazität ausmacht. So liegt in einem vereinfachten Modell die Kapazität der Helmholtzschicht ($1/C_H$) in Reihe zur Oxidkapazität.

$$1/C = 1/C_{ox} + 1/C_H \qquad (14)$$

Da jedoch C_H an vielen Oxidelektroden > 20 $\mu F/cm^2$ ist /40/, gilt für Hf/HfO_2 in guter Näherung $C \approx C_{ox}$ (bei $C_{ox} \ll C_H$). In Abb.12 ist die reziproke Elektrodenkapazität gegen die Oxidladung aufgetragen. Aus der Steigung kann die Dielektrizitätskonstante mit DK = 14±10% (r=1.5) bestimmt werden. Sie stimmt mit dem Wert von Saxena /28/ gut überein, der die Oxidschichtbildung in Glycol/Oxalsäure untersucht hat. Durch Extrapolation auf den Wert 1/C = 0 wird eine Restoxidladung von Q^o_{ox} = 11 mC/cm^2 bestimmt, d.h., daß sich auf der Elektrode eine Restoxidschichtdicke von d_o = 4.1 nm befindet. Das Abweichen der Kurven vom linearen Verlauf bei höheren Potentialen ist auf den zunehmenden Einfluß von i_{Kor} und i_{O_2} zurückzuführen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Kapazitätsmessungen folgendes Bild:

Die durch anodische Polarisation gebildete Oxidschicht verhält sich wie ein Isolator. Eine Raumladungsrandschicht, die auf halbleitende Eigenschaften des Oxides hindeuten würde und die man bei den Deckschichten von Titan und Zirkonium nachweisen konnte, ist unter den untersuchten experimentellen Bedingungen nicht nachweisbar.

3.4 KORROSION

3.4.1 Stationäre Korrosion

Im allgemeinen unterscheidet man zwischen aktiver Auflösung eines Metalles (direkter Übergang von Metallionen aus dem Metall in die Lösung) und der passiven Auflösung. Beide Prozesse werden durch die Korrosionsstromdichte i_{Kor} charakterisiert.
Hafnium ist unter stationären Bedingungen durch die Oxidschicht stabilisiert, so daß eine aktive Auflösung ausgeschlossen ist. Aussagen über die passive Korrosion sind aus stationären elektrochemischen Messungen möglich. Nach abgeschlossener Oxidschichtbildung ist im Potentialbereich $0 < \varepsilon < 1.2$ V nach Gl. (15)

$$i_{Kor} > i_c + i_{ox} \quad (i_{H_2} = i_{O_2} = 0) \tag{15}$$

die gemessene Stromdichte gleich dem stationären Korrosionsstrom. Gemessen wurden stationäre Stromdichten von $i < 1\ \mu A/cm^2$ (1 m HNO_3), was einem Abtrag von $m \approx 15$ mg/Jahr cm^2 entspricht. Unter diesen Bedingungen kann das Hafnium als korrosionsbeständig angesehen werden.

3.4.2 Lokale Korrosion

Das Oxidwachstum ist in saurer Lösung begrenzt. In Abhängigkeit vom Elektrolyten erfolgt bei hohen anodischen Potentialen ($\varepsilon > 2$ V) ein plötzlicher Stromanstieg. Kehrt man bei einer potentiodynamischen Messung die Vorschubrichtung um, so steigt der Strom trotzdem weiter an; erst bei niedrigeren Potentialen setzt eine Repassivierung ein.

Dieses Verhalten ist typisch für eine lokale Korrosion. Abb. 13 zeigt die potentiodynamische Messung in 1 m HCl, 1 m $HClO_4$ und in 1 m HNO_3. Das Einsetzen der lokalen Korrosion hängt stark vom Elektrolyten ab. Chloridionen be-

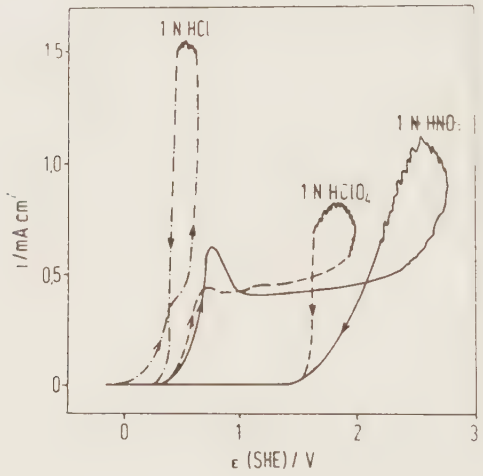

Abb.13: Potentiodynamische Messung des Oxidwachstums und der lokalen Korrosion in 1 m HCl, 1 m $HClO_4$ und 1 m HNO_3; ($d\varepsilon/dt$ = 100 mV/s)

schleunigen die Korrosion; Nitrationen wirken dagegen eher passivierend, wie es auch an Fe zu beobachten ist. Wie Abb.10 zeigt, läßt sich unter alkalischen Bedingungen (1m NaOH) eine lokale Korrosion bis $\varepsilon <$ 10 V nicht feststellen. In 0.5 m H_2SO_4 war die Oxidschichtbildung bei geringer Korrosion bis zu Schichtbildungspotentialen von $\varepsilon_p \approx$ 10 V möglich. Die Oxidschichten sind in diesen Elektrolyten stabiler.

Nimmt man das Potential am Stromdichtemaximum als Repassivierungspotential, das ähnlich dem kritischen Potential sein sollte, so ergibt sich die Abfolge:

$$\varepsilon(HNO_3) \gtrsim 2.6\ V > \varepsilon(HClO_4) \gtrsim 1.8\ V > \varepsilon(HCl) \gtrsim 0.5\ V \quad (16)$$

Der Wert für 1 m HCl ist in guter Übereinstimmung mit der Messung von Hackerman /27/, der für ε_{Krit}=0.5 V in 0.5 m KCl (neutrale Lösung) angibt. Untersucht man den Einfluß der Chloridkonzentration auf das Eintreten von lokaler Korrosion, so zeigt sich, daß bei einer 0.1 m Cl^--haltigen Lösung (1 m HNO_3) der Chloridioneneinfluß vernachlässigbar ist.
Wird beim Eintreten von lokaler Korrosion das Potential konstant gehalten, so steigt der Strom in 1 m $HClO_4$ und in 1 m HNO_3 weiter an, und es kann zu einer sichtbaren Zerstörung der Oberfläche kommen. Hierbei können ganze Körner aus der Oberfläche herausgelöst werden. Der dabei auftretenden Stromdichte von z.B. 0.2 A/cm^2 entspricht ein Abtrag von $m = 8\ g/cm^2$ Tag .
Die Abb.13a zeigt eine REM-Aufnahme einer durch erzwungene

Abb.13a: SEM-Aufnahme einer durch erzwungene lokale Korrosion zerstörten Hf/HfO_2-Elektrodenoberfläche in 1 m HNO_3 (200-fache Vergrößerung)

lokale Korrosion in 1 m HNO_3 zerstörten Hafniumoberfläche. Man erkennt dabei, daß die Oberfläche nicht durch kleine, runde Löcher zerstört ist,wie z.B. bei der lokalen Korrosion an Eisen, sondern, daß bevorzugt an Korngrenzen ein Angriff erfolgt. Es ist anzunehmen, daß zunächst die dünne Oxidschicht (d ≈10 nm) zerstört wird, so daß eine aktive Metallauflösung einsetzt, die anfänglich noch durch ein Ausfällen des HfO_2 und sonst nur durch Repassivierung bei niedrigeren Potentialen gestoppt werden kann.
Die Oxidschicht wird bei der lokalen Korrosion nicht gleichzeitig an der gesamten Oberfläche zerstört, sondern nur an einigen wenigen Zentren. Das deutet darauf hin, daß die Oberflächenbeschaffenheit des Materials einen entscheidenden Einfluß bekommt:
die Materialreinheit, Anreicherungen oder Einschlüsse von Verunreinigungen, mechanische Veränderungen durch den Verarbeitungsprozeß oder die Adsorption, z.B. von Chlorid- und Fluoridionen /41/, können die Ursache sein.

3.4.3 Zusammenfassung der Korrosionsmessungen

Zur Untersuchung der Korrosion an Hafnium wurden bisher unterschiedliche Methoden angewendet:

- Elektrochemische Messungen
- Radiochemische Messungen
- Gewichtsverlustmessungen

Alle drei Meßmethoden sind über das Faraday´sche Gesetz äquivalent (s.Abb.14), jedoch sind Abweichungen durch Nebenreaktionen und Kornabtrag oder Analysenfehler möglich.

Die Bestimmung der Korrosion mit Hilfe der Messung des Gewichtsverlustes eines Probestückes erlaubt nur eine qualitative Aussage über den eigentlichen Korrosionsvorgang. Die angegebenen Abtragungsraten stellen die Mittelung aus der Gewichtszunahme durch Oxidbildung und der Gewichtsabnahme durch

Korrosion dar. So zeigen die Diagramme für die Gewichtsänderung gegen die Zeit starke Schwankungen.
In Abb.14 sind die Ergebnisse aus verschiedenen Messungen dargestellt. Es zeigt sich dabei, daß die Daten aus

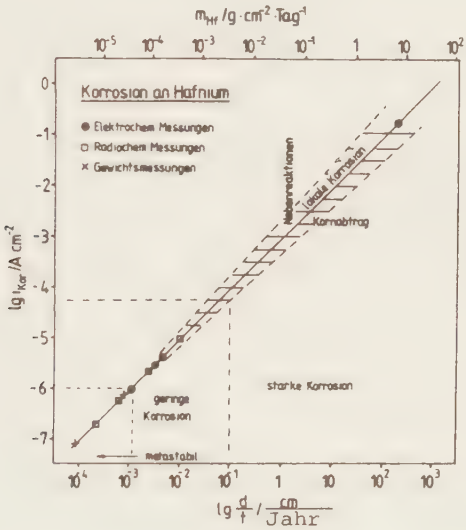

Abb.14: Doppelt-logarithmische Auftragung der elektrochemischen Korrosionsstromdichten des Hf und der äquivalenten Abtragungsraten bzw. der Gewichtsverluste

den Gewichtsverlustmessungen erwartungsgemäß zu kleineren Werten neigen /42/ und die elektrochemischen Werte etwas zu größeren Werten hin streuen. Die radiochemischen Meßwerte, die ausschließlich den durch Korrosion in Lösung gegangenen Teil bestimmen, sollten am genauesten sein, sofern die Probleme der Spurenanalyse gelöst sind. Die unter verschiedenen Bedingungen recht gute Korrosionsstabilität des Hafniums auch in heißer konzentrierter Salpetersäure darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß es unter bestimmten Bedingungen ($\varepsilon > 2V$ in 1 m HNO_3 , Strahleneinfluß, erhöhte

Temperatur und Säurekonzentration) zu lokaler Korrosion kommen kann, die das Material sehr schnell tiefgreifend zerstört.

3.5 ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT

Der Elektronentransfer am System Hf/HfO_2 wurde mit Hilfe von mehreren Redoxsystemen untersucht. Es zeigte sich dabei, daß der Elektronenaustausch weitgehend durch das isolierende Oxid verhindert wird. Nur unter besonderen Bedingungen, wenn ein autokatalytischer Prozeß den Elektronentransfer bei hohen Überspannungen begünstigt, treten meßbare Stromdichten auf.

3.5.1 Anodische Prozesse

Zur Überprüfung des anodischen ETR wurden die Reaktionen

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \qquad \varepsilon_o = 0.77\ V \qquad (17)$$

und

$$2\ H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\ H^+ + 4\ e \qquad \varepsilon_o = 1.23\ V \qquad (18)$$

in 1 m $HClO_4$ untersucht.

An Elektroden mit einer Oxidschichtdicke von d = 6 nm (ε_p = 0.9V) ist die nachweisbare Stromdichte $i < 1\ \mu A/cm^2$, d.h. vom Korrosionsstrom nicht zu unterscheiden. Bei höheren Potentialen (ε = 1.8 V) erhöht sich der stationäre Strom nicht (dabei ist die mit dem Potential zunehmende Oxidschichtdicke zu berücksichtigen).

Messungen in 1 m NaOH an dicken Oxidschichten (d = 20nm) und bei hohen Potentialen (ε > 8 V), entsprechend einer Sauerstoffüberspannung η > 7 V, bestätigen, daß unter stationären Bedingungen kein Elektronentransfer stattfindet. Bei instationären Prozessen, z.B. während der Oxidschichtbildung, kann eine Sauerstoffentwicklung möglich werden.

3.5.2 Kathodische Prozesse

Neben der Fe^{3+} -Reduktion und der Sauerstoffreduktion wurden die Wasserstoffentwicklung

$$H_3O^+ + e \rightleftharpoons 1/2\ H_2 + H_2O \qquad (19)$$

und die Metallionenreduktion von Cu^{2+}, Ag^+ und $AuCl_4^-$ untersucht. Bei Potentialen von $\varepsilon < -0.4$ V findet je nach Oxidschichtdicke eine Wasserstoffentwicklung statt. Eine Reduktion von Fe^{3+} und Sauerstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Abb.15 zeigt im log i/ε -Diagramm die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Schichtdicke und

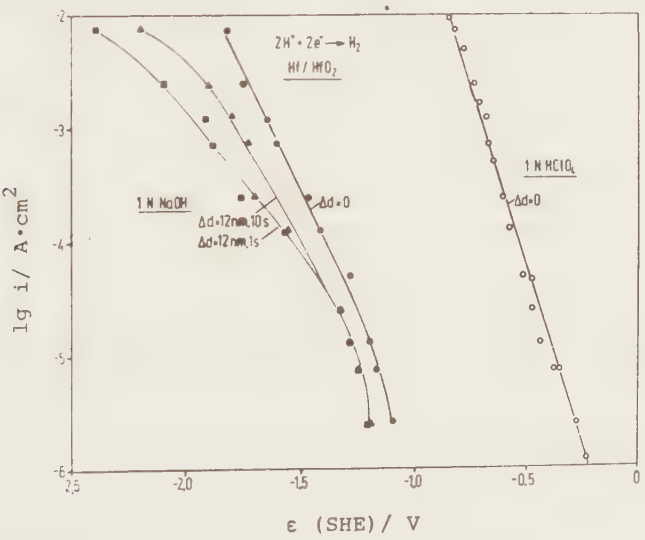

Abb.15: log i/ε-Kurven der H_2-Entwicklung in saurer und alkalischer Lösung an Hafnium (galvanostatische Messung); die Hysterese in 1 m NaOH wurde für t = ls und 10 s aufgenommen

dem pH-Wert. Ohne anodische Polarisation ($d = d_o$) erhält man eine lineare Abhängigkeit gemäß der Tafelbeziehung:

$$\lg i = (a - \varepsilon)/b = - \frac{2.3\ RT}{\alpha_- z F} \cdot \varepsilon + \lg i_o \qquad (20)$$

Der b-Faktor ist mit 0.16 V sehr hoch und der Durchtrittsfaktor α_- = 0.37 klein.
Eine Änderung der Protonenaktivität bewirkt eine Verschiebung von i_{H_2} um ungefähr 60 mV pro pH-Wert, d.h., die Reaktion (10) befindet sich im Gleichgewicht. Bei zunehmender Schichtdicke werden die Überspannung und der b-Faktor sehr viel größer und der Durchtrittsfaktor kleiner (α_- = 0.15 für d = 16 nm in 1 m NaOH).
Die Wasserstoffentwicklung zeigt eine bemerkenswerte Hysterese. Bei konstanter Stromdichte wird die Überspannung mit der Zeit kleiner (s.Abb.15); im potentiodynamischen Sweep (s.Abb.16) zeigt der Rücklauf eine höhere Stromdichte.
Der Hystereseeffekt wird durch eine anodische Polarisierung, bei der eine Repassivierung der Oxidschicht stattfindet, rückgängig gemacht.
Bei der Untersuchung der Cu^{2+} -Reduktion zeigt es sich, daß neben der möglichen Reaktion

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+} \qquad \varepsilon_o = 0.17\ V \qquad (21)$$

überwiegend die Metallabscheidung nach Gl.(22)

$$Cu^{2+} + 2\ e \rightleftharpoons Cu \qquad \varepsilon_o = 0.35\ V \qquad (22)$$

stattfindet, da sich auf der Elektrode Kupferkristallite bilden.
Abb. 16 zeigt die potentiodynamische Messung an einer Hafniumoxidelektrode (d=5.4 nm). Die Kupferabscheidung zeigt ebenfalls eine starke Hysterese. Führt man die gleiche Messung unter potentiostatischen Bedingungen durch, so steigt der Strom mit der Zeit an. Nach längerer Polarisation sind auf der Elektrode kleine Metallkristalle zu erkennen, deren Zahl bei ca. 10^4 -10^5 / cm^2 liegt.
Ähnlich wie an Tantal ist anzunehmen /20/, daß dabei lokale Inhomogenitäten der Oxidschicht, z.B. Risse und Löcher, an

denen ein Elektronentransfer durch das Oxid besser abläuft, markiert werden.
Bei anodischer Polarisation kann man einen kleinen Peak der Kupferauflösung bei ε ≈0.36 V registrieren, der jedoch mit steigendem Potential in Folge der Repassivierung schnell zurückgeht, wobei jedoch metallisches Kupfer auf der Oxidoberfläche bleibt /4/.

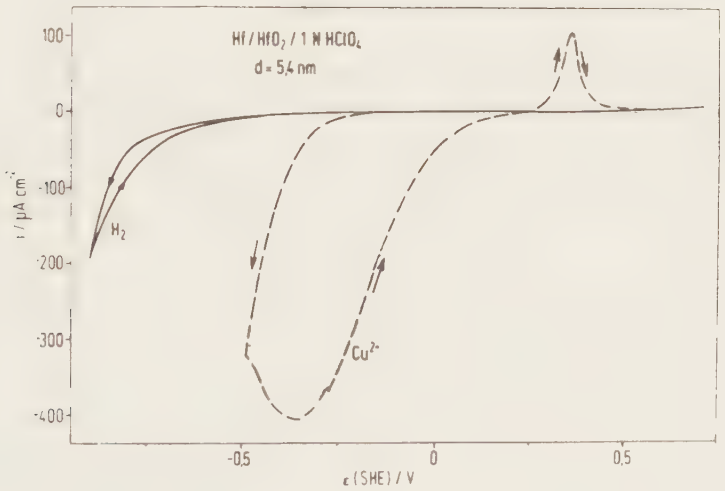

Abb.16: Potentiodynamische Messung der Cu^{2+}-Reduktion und der anodischen Repassivierung in 1 m $HClO_4$.(H_2-Entwicklung als Vergleich)

3.6 METALLABSCHEIDUNG AUF PASSIVEM HAFNIUM

3.6.1 Potentiostatische Metallabscheidung

Zur Herstellung der beschichteten Metalloxidelektroden erfolgte die Abscheidung von Gold nach Gl. (23)

$$AuCl_4^- + 3\ e \rightleftharpoons Au + 4\ Cl^- \qquad \varepsilon_o = 1.08\ V \qquad (23)$$

aus einer Tetrachlorogoldsäurelösung auf einer unter potentiostatischen Bedingungen gebildeten Hf/HfO_2-Elektrode. Wie bereits in Kap.3.5 gezeigt, ist eine Metallabscheidung unter potentiostatischen Bedingungen möglich. Zur Vermeidung einer ebenfalls autokatalytisch ablaufenden Wasserstoffent-

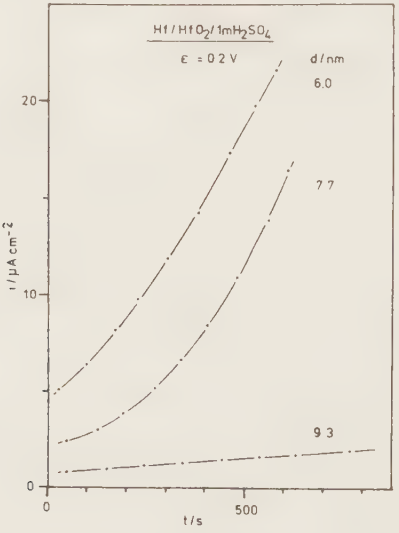

Abb.17: Stromdichte i / Zeit t -Diagramm für die potentiostatische Goldabscheidung (aus 0.001 m $HAuCl_4$-Lsg.) auf passivem Hafnium bei verschiedenen Oxidschichtdicken d

wicklung, wurde die Metallbeschichtung potentiostatisch bei ε = 0.2V durchgeführt.
Abb.17 zeigt die Abhängigkeit der Stromdichte der Metallabscheidung von der Oxidschichtdicke mit der Zeit. Bei nicht zu dicken Oxidschichten (d < 8 nm) steigt die Stromdichte mit der Zeit stark an. Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt der Abscheidungstrom stark ab.Die Ladungsmenge des abgeschiedenen Goldes wurde durch Integration des Stromes bestimmt.

3.6.2 Untersuchungen am System $Hf/HfO_2/Au$

3.6.2.1 Au-Oxidation und Reduktion, Repassivierung

Nach erfolgter potentiostatischer Au-Abscheidung wurden die Elektroden potentiodynamisch im Grundelektrolyten ($HClO_4$ und H_2SO_4) im Potentialbereich ε = 0 bis ε_P untersucht. In $HClO_4$ sind die Messungen wegen der lokalen Korrosion auf Potentiale von $\varepsilon_P = \varepsilon$ = 1.4 V begrenzt. In H_2SO_4 bildet sich eine stabilere Oxidschicht (s.Kap.3.3), so daß Messungen bis zu höheren Potentialen möglich sind. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Messungen mit den Ergebnissen an Titanelektroden, wurden die folgenden Messungen sowohl in $HClO_4$ als auch in H_2SO_4 durchgeführt. Die Ergebnisse unterscheiden sich jedoch für beide Elektrolyte nicht.
Abb.18 zeigt das Ergebnis einer potentiodynamischen Messung in H_2SO_4. Ab ε = 1.3 V erfolgt eine Oxidation der Goldoberflächenkeime. Im potentiodynamischen Rücklauf wird das Au_2O_3 reduziert. Aus der ebenfalls wiedergegebenen Kapazitätskurve lassen sich zwei Ergebnisse entnehmen:

- Durch Addition der parallel liegenden Goldkapazität zur Oxidkapazität nimmt die Gesamtkapazität bei Beschichtung zu.
- Die Oxidation und Reduktion des Au kann an der Abnahme und Zunahme der Elektrodenkapazität verfolgt werden.

Beide Ergebnisse zeigen, daß das Metall die Oxidschicht kurz-

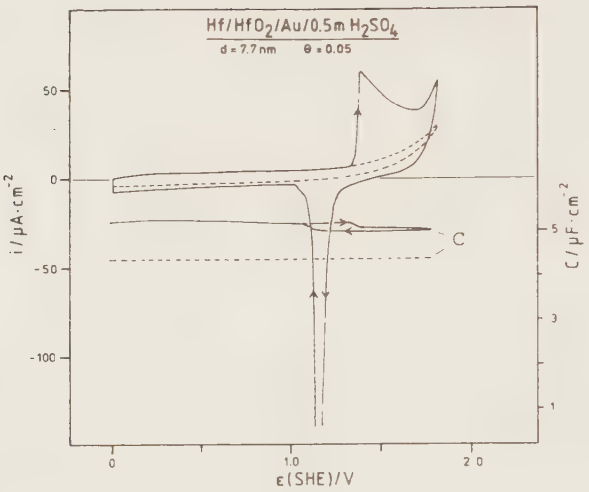

Abb.18: Stromdichte i / Potential ε bzw. Kapazitäts C / Potential ε- Diagramm einer potentiodynamischen Messung am System $Hf/HfO_2/Au$ ($d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s)
(Messung an Hf/HfO_2 im Vergleich ----)

schlußartig überbrückt. Die Metallkeime verhalten sich damit wie kleine Goldelektroden; es lassen sich identische Goldoxidwachstumsgesetze messen (s.Kap 3.6.2.2).
Legt man an die metallbeschichteten Elektroden das ursprünglich bei der Schichtbildung vorgegebene Potential ε_p nochmals für t > 100 s bis t < 2000 s an, so verringert sich die nachweisbare Au-Reduktionsladung kaum ($Q_{Red,R} \sim Q_{Red}$).

Die passiven Hafniumelektroden unterscheiden sich mit diesem Repassivierungsverhalten deutlich von den passiven Titanelektroden, an denen die Repassivierung zu einem Wiederaufbau einer isolierenden Oxidschicht führt (s.Kap.4.3).

3.6.2.2 Vergleich mit der Au-Elektrode

Abb.19 zeigt die Änderung der Goldoxidation und - Reduktion mit dem Potential in einem potentiodynamischen Sweep. Mit zunehmendem Potential ε wird Q_{ox} bzw. Q_{Red} größer, das Maximum des Reduktionspeaks verschiebt sich zu höheren Überspannungen. Die Oxidationsladung ist wegen der Parallelprozesse (i_{Kor}, i_{O_2}) größer als die Reduktionsladung ($Q_{ox} > Q_{Red}$).

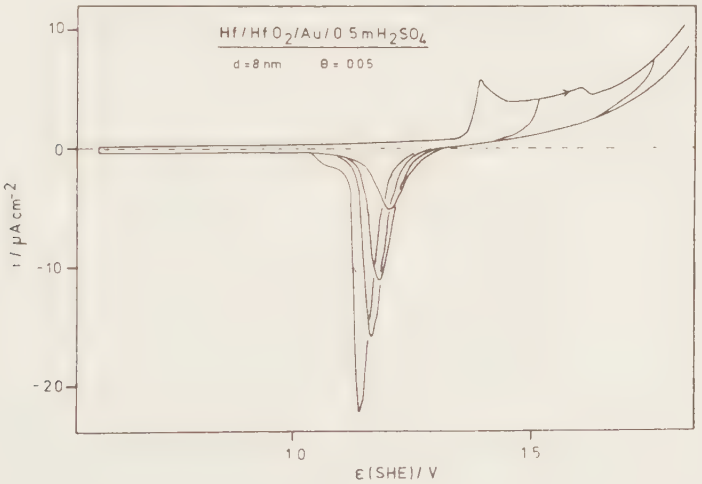

Abb.19: Potentiodynamische Messung der Goldoxidation und Reduktion an einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode ($d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s)

Abb. 20 zeigt einen Vergleich der Reduktionsladungen an einer reinen Au-Elektrode und einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode. Die Reduktionsladung wurde aus dem Reduktionspeak einer potentiodynamischen Messung ($d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s) im Potentialbereich von ε = 0.1 - 2 V bestimmt. Die Reduktion läuft an der beschichteten Elektrode bei den gleichen Potentialen, d.h. nach dem gleichen Mechanismus wie an Au ab.So nimmt

die Oxidladung Q_{ox} mit dem Polarisationspotential ε_p zu; das Maximum der Reduktionspeaks verschiebt sich mit zunehmender Oxiddicke zu größeren Überspannungen. Wegen des geringen Oberflächenanteils sind die Ladungen jedoch um 1-2 Zehnerpotenzen kleiner.

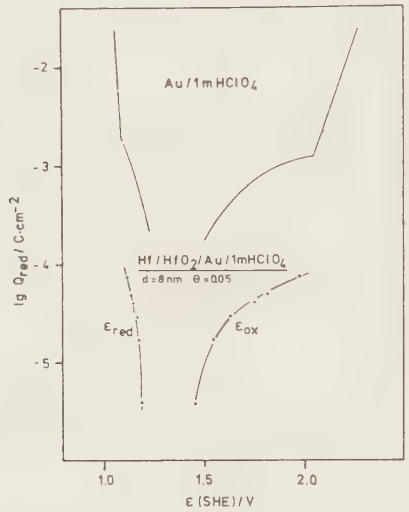

Abb.20: Reduktionsladung lg Q_{Red} (bestimmt aus potentiodynamischer Reduktion) aufgetragen gegen das Schichtbildungspotential ε_{ox} und gegen das Reduktionspotential ε_{Red} (Maximum des Reduktionspeaks) für Gold und eine Hf/HfO_2/Au-Elektrode

Zur genaueren Charakterisierung der Metallkeime auf den Hafniumelektroden wurde ebenfalls die Zeitabhängigkeit der Oxidbildung untersucht.
Die Oxidation erfolgte dabei für unterschiedliche Zeiten t bei ε_p = 2.0 V; die Reduktionsladung wurde durch einen nachfolgenden potentiodynamischen Sweep bestimmt. Abb. 21 zeigt das Ergebnis im Q/lg t Diagramm. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lohrengel /43/ erfolgt das Wachstum der

Oxidschicht auf den Au-Keimen nach einem direkt-logarithmischen Gesetz. Bei Potentialen von $\varepsilon >$ 2 V erfolgt lediglich die Bildung von Au_2O_3. Nach ca. 100 s ist die Oxidbildung abgeschlossen, so daß Q_{Red} konstant bleibt. Die Oxidationsladung nimmt wegen der gleichzeitig ablaufenden Sauerstoffentwicklung (ab $\varepsilon >$ 1.23 V) zu.

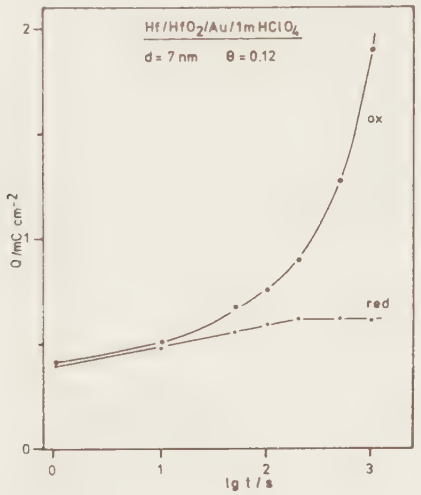

Abb.21: Zeitabhängigkeit der Goldoxidations- und Goldreduktionsladung (Q_{ox} , Q_{red}) am System $Hf/HfO_2/Au$

3.6.3 Charakterisierung der Oberfläche, Bestimmung des Bedeckungsgrades

Im folgenden wird der Bedeckungsgrad θ der Hafniumelektroden mit Hilfe von drei Methoden bestimmt:

- Kapazitätsmessungen θ_C
- REM-Aufnahmen θ_B
- XPS-Messungen θ_V

Zwei Faktoren führen zu unterschiedlichen Werten von Θ:

a) Nicht alle Metallkeime auf der Oberfläche sind elektrochemisch aktiv;

b) die Metallkeime sind dendritenartig aufgefächert und haben eine große aktive Oberfläche.

3.6.3.1 Kapazitätsmessungen

Wie bereits in Kap. 2.3 gezeigt, läßt sich die komplexe Gesamtimpedanz für die kapazitive Komponente auf eine Reihenschaltung von C_{ox} und C_H reduzieren.
Wie die Möglichkeit der Goldoxidation und Reduktion und die Strom/Spannungscharakteristik der Redoxmessungen (s.Kap.5.2) zeigen, wirken die Metallkeime als Kurzschlüsse durch die Oxidschicht.
Zur Oxidkapazität addiert sich damit nach Gl. (24) die Kapazität der Metallkeime ($\Theta \cdot C_{M,H}$).

$$C = \Theta \cdot C_{M,H} + (1 - \Theta) \frac{C_{ox} \cdot C_{H,ox}}{C_{ox} + C_{H,ox}} \qquad (24)$$

(Zu einer genaueren Herleitung s. Kap.4.3.3.1)
Durch Näherung $C_{ox} \ll C_H$ erhält man für den Bedeckungsgrad:

$$\Theta_C = \frac{C - C_{ox}}{C_{M,H} - C_{ox}} \qquad (25)$$

Abb.22 zeigt die abgeschiedene Goldladungsmenge Q_{Au} aufgetragen gegen den aus Kapazitätsmessungen gewonnenen Bedeckungsgrad Θ_C . Nach einem Halbkugelmodell sollte die Steigung $d(\lg Q_{Au})/d(\lg \Theta_B) = 3/2$ betragen. Die Abweichung zeigt, daß bei der Kapazitätsmessung nicht alle Keime erfaßt werden. Der Effekt der scheinbaren Oberflächenzunahme durch

die Rauhigkeit der Keime wird durch den gegenläufigen Effekt der nur partiellen elektrochemischen Aktivität der Keime kompensiert. Daneben muß berücksichtigt werden, daß die Genauigkeit der θ_c -Werte mit abnehmender Größe schlechter wird.

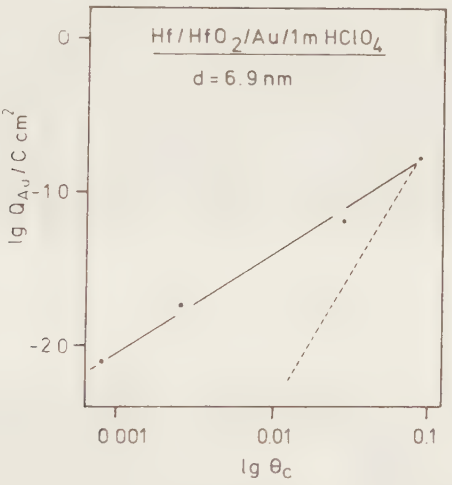

Abb.22: Zusammenhang zwischen Goldabscheidungsladung lg Q_{Au} und dem aus Kapazitätsmessungen bestimmten Bedeckungsgrad θ_c (dlg Q/d lg θ_B = 3/2 ----)

3.6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie und zur Bestimmung der Keimzahlen wurden die metallbeschichteten Elektroden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes untersucht.

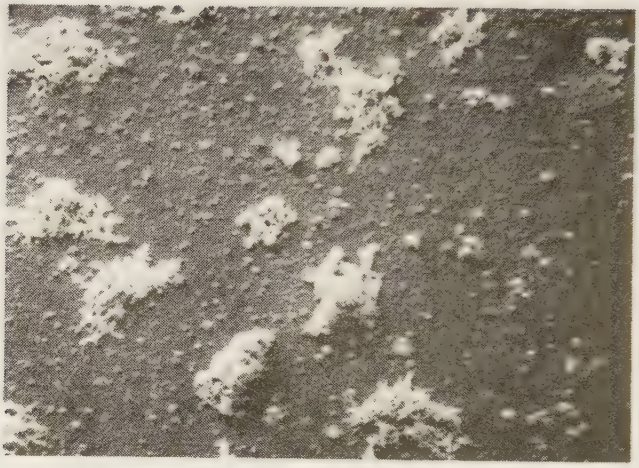

Abb.23: REM-Aufnahme einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode bei 160-facher Vergrößerung

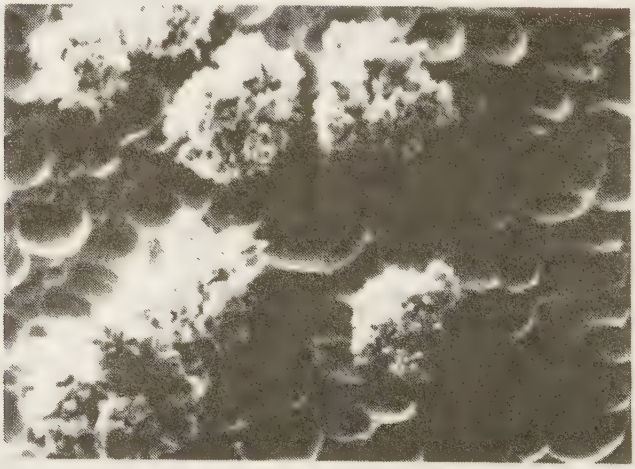

Abb.24: REM-Aufnahme einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode bei 4000-facher Vergrößerung

Abb.23 zeigt die Übersichtsaufnahme (Vergr. 160) einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode. Neben sehr gleichmäßig verteilten Halbkugelkeimen (Durchmesser $\varnothing \approx 4 - 8 \cdot 10^{-4}$ cm) befinden sich große weitverzweigte Zentren. Im Gegensatz zu dem Verhalten am passiven Titan (s.Kap.4.3), wo keine großen Zentren beobachtet werden, markieren diese am passiven Hafnium vermutlich Kurzschlußstellen in der Oxidschicht . Wie man in Abb.24 erkennt, sind die Halbkugelkeime sehr stark aufgefächert und zeigen eine dendritenartige Struktur. Eine Bevorzugung der Keimbildung an Oberflächenkanten ist nicht zu erkennen.

Die Hafniumoberfläche ist in Folge der Ätzbehandlung sehr stark aufgerauht, wobei der Angriff der Säure überwiegend zur Bildung von Ätzgruben führt.
An Hand von Übersichtsaufnahmen wurden an den metallbeschichteten Hafniumelektroden Keimzahlen K von $2 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^5$ / cm^{-2} bestimmt. Sie sind damit um 1 bis 2 Zehnerpotenzen geringer als an passiven Titanelektroden (s.Kap.4.3.3.2). Ursache ist die schlechtere Leitfähigkeit des Isolators HfO_2 gegenüber dem n-leitenden TiO_2.

Nimmt man für eine Modellbetrachtung die homogene Verteilung halbkugelförmiger Keime an, so lassen sich der Bedeckungsgrad Θ_B , der Durchmesser der Keime d_B und die Reduktionsladung $Q_{Red,B}$ berechnen (s.Kap.4.3.3.2). Es ergibt sich für den Bedeckungsgrad Θ_B und die Goldreduktionsladung folgender Zusammenhang (eine genaue Ableitung findet sich in Kap. 4.3.3.2):

$$\Theta_B = 0.285 \left(Q_{Au} \right)^{2/3} \; ; \quad Q_{Au} \; / \; C \cdot cm^{-2} \qquad (26)$$

$$Q_{Red,B} = 1.23 \cdot 10^{-3} \cdot \Theta_B \; / \; C \cdot cm^{-2} \qquad (27)$$

Die Ergebisse sind in Tabelle 1 und Abb. 25 zusammengefaßt. Die recht gute Übereinstimmung von d_B und d_{Rem} zeigt, daß die vereinfachte Modellannahme zu übereinstimmenden Ergebnissen führt. Der Vergleich zwischen $Q_{Red,B}$ und Q_{Red} ist schwierig, da der experimentelle Wert Q_{Red} von der Rauhigkeit und der Zahl der aktiven Keime abhängt.

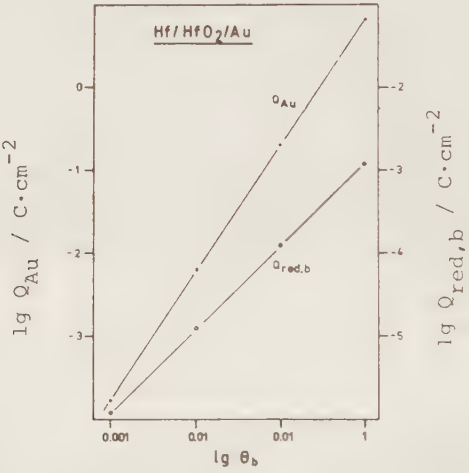

Abb.25: Zusammenhang zwischen der Goldabscheidungsladung Q_{Au}, der berechneten Reduktionsladung $Q_{Red,B}$ und dem berechneten Bedeckungsgrad Θ_B

Elektrode	$\frac{Q_{Au}}{C \cdot cm^2}$	$\frac{K}{cm^{-2}}$	$\frac{d_{Rem}}{cm}$	$\frac{d_B}{cm}$	$\frac{Q_{Red}}{C \cdot cm^2}$	$\frac{Q_{Red,B}}{C \cdot cm^2}$	Θ_B
$Hf/HfO_2/Au$ d = 6.9 nm	0.273	$3.3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.1

Tabelle 1: Berechnung des Bedeckungsgrades nach dem Halbkugelmodell (Q_{Au} Goldabscheidungsladung, K Keimzahl (aus REM-Aufnahme , d_{Rem}, d_B Durchmesser der Goldkeime (aus REM-Aufnahme und aus Modellrechnung bestimmt), Q_{Red}, $Q_{Red,B}$ berechnete und gemessene Reduktionsladung und Θ_B danach berechneter Bedeckungsgrad)

3.6.3.3 XPS-Messungen

Die metallbeschichteten Hf-Elektroden wurden mit Hilfe der ESCA-Spektroskopie untersucht. Dabei standen zwei Fragestellungen im Vordergrund:

- Qualitativer Nachweis der Elemente auf der Oberfläche
- Quantitativer Nachweis des Au-Bedeckungsgrades

Da die elektrochemischen Reaktionen des ETR an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt ablaufen, wurde diese oberflächensensitive Methode gewählt.

A) Übersichtsspektren

In Abb.26 ist das XPS-Spektrum einer goldbedeckten Hf/HfO_2-Elektrode wiedergegeben. Neben den Hf^{4+}-Peaks (in HfO_2) (Hf: 4f7/2,5/2; 4d5/2,3/2; 4 p3/2,1/2; und O 1s; O(KVV)) finden sich die Au-Peaks (4 f7/2,5/2; 4 d5/2,3/2) und aus Verunreinigungen stammendes C. Die Peaks der HfO_2-Oberfläche zeigen eine deutliche chemische Verschiebung gegenüber dem reinen Hf. In Abb. 27 ist der Hf 4 f7/2,5/2-Peak (in HfO_2) wiedergegeben.

	HfO_2 /44/	HfO_2 /45/	Hf /46/	Hf /45/	HfO_2(Mes.)
4f7/2	19.0	20.0	14.15	14.4	20.5
4f5/2	18.0	18.6	15.7	16.1	18.9

Tabelle 2 : Bindungsenergie E_B /eV der Hf und HfO_2 (4f)-Peaks nach verschiedenen Autoren

In Tabelle 2 erkennt man, daß die gemessenen Werte für die Bindungsenergie E_B in guter Übereinstimmung mit anderen Autoren liegen.

Der O-1s Peak zeigt eine Schulter, die zu höheren Bindungsenergien hin verschoben ist, und auf ein Vorliegen von HfO_2

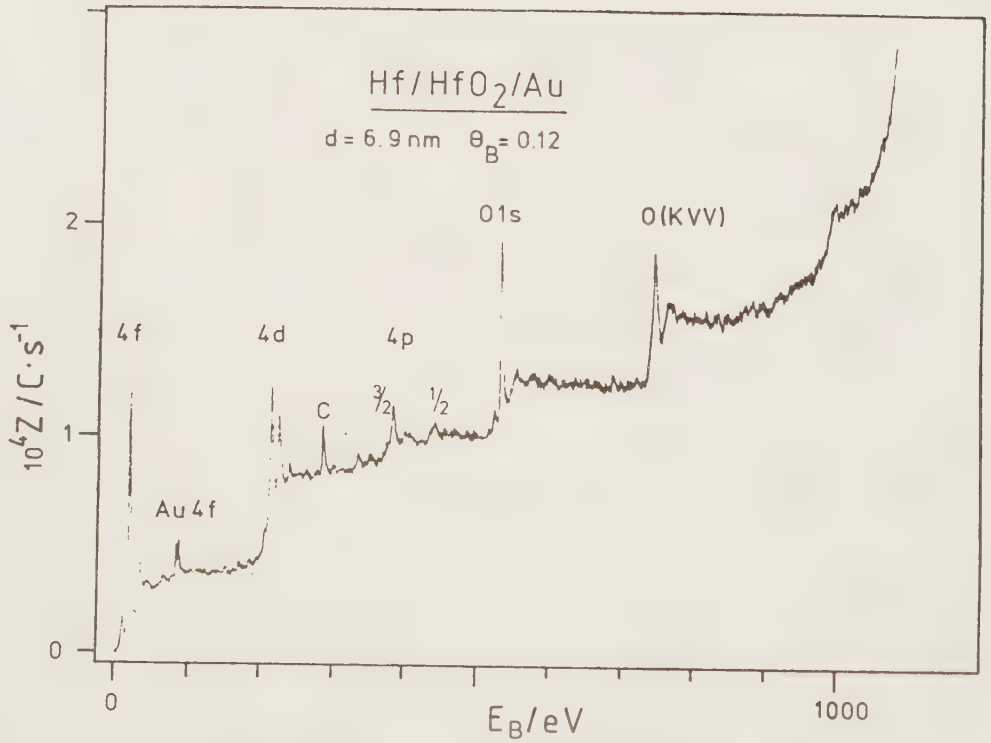

Abb.26: XPS-Übersichtsspektrum einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode
(Zählrate Z aufgetragen gegen die Bindungsenergie E_B)

und Hydroxidsauerstoff zurückzuführen ist (s.Abb.28). Das Auftreten des Hydroxidpeaks wird jedoch nur nach längerer Lagerung der Elektrode an der Luft beobachtet (> 1 Tag); Messungen an frisch präparierten Proben zeigen lediglich HfO_2 - Sauerstoff.
Die XPS-Messungen zeigen, daß die HfO_2-Oberfläche (Oxidschichtdicke d ≈ 7 nm) im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit der Methode aus stöchiometrisch zusammgesetztem HfO_2 besteht. Der Au (4f7/2,5/2)-Peak liegt mit einer Bindungsenergie von E_B = 84.2 und 87.85 / eV sehr genau bei den Literaturwerten/46/ für metallisches Au, so daß statische Aufladungen der Probe ausgeschlossen werden können (s.Abb.29).

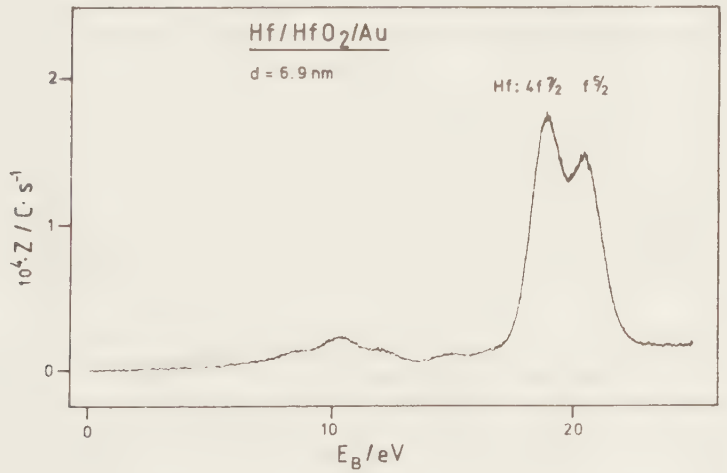

Abb.27: Hf^{4+} (4f7/2,5/2)-Peak des XPS-Spektrums am System $Hf/HfO_2/Au$

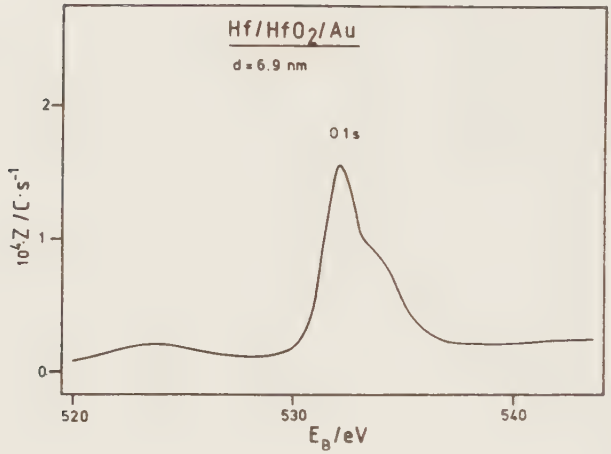

Abb.28: O 1s-Peak des XPS-Spektrums am System $Hf/HfO_2/Au$

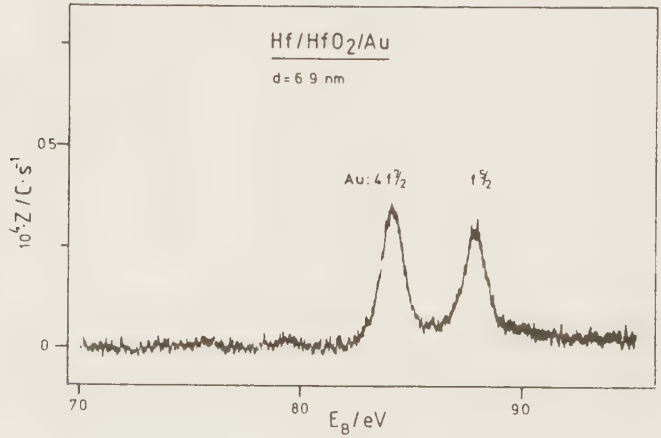

Abb.29: Au (4f7/2,5/2)-Peak des XPS-Spektrums einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode

B) Quantitative Analyse

Zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration des Au und damit des Bedeckungsgrades Θ wurden zwei Methoden angewendet:

A Vergleich des Au-Peaks der $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode mit einem externen Au-Standard

B Vergleich der Intensität des O 1s-Peaks mit der des Au(4f7/2).

Allgemein ist die Intensität des XPS-Signals von folgenden Faktoren abhängig:

$$I \sim X \; \sigma \; T \; c \; \Omega \; \lambda \qquad (28)$$

mit I = Intensität des Signals, X = Lampenintensität der Röntgenröhre, σ = Fotoionisationsquerschnitt, T = Transmission des Energieanalysators, Ω = Raumwinkel , λ = Ausdringtiefe der Elektronen und c = Konzentration. Neben den apparativen Konstanten bleiben σ und λ elementspezifisch.

Für die Bestimmung nach Methode A wurde ein Au-Blech gleicher Oberfläche (zur Reinigung 10 Min mit Ar gesputtert) als Vergleichsstandard herangezogen.

$$\Theta = Fl_{Probe} = \frac{I_{Probe}}{I_{Au}} \qquad (29)$$

Nach Gl.(29) wurde der Bedeckungsgrad berechnet.
Zur Bestimmung nach Methode B wurde die relative Intensität des O 1s-Peaks (I_O) mit dem Au(4f7/2)-Peak (I_{Au})verglichen.

$$\frac{I_O}{I_{Au}} \cdot \frac{F_{Au}}{F_O} = \frac{Fl_O}{Fl_{Au}} = \frac{(1 - \Theta)}{\Theta} \qquad (30)$$

Um die unterschiedlichen Elementeigenschaften auszugleichen, müssen die Intensitäten durch die relative Empfindlichkeit F dividiert werden. Diese liegen bezogen auf C 1s als Tabellenwerte vor /47/.
Die unterschiedlichen Elektronenausdringtiefen λ der Elemente lassen sich durch folgenden Zusammenhang eliminieren.
Die Transmission des verwendeten Energieanalysators ist eine

Funktion der Energie der untersuchten Elektronen ($T \sim E^2$)
Die Ausdringtiefe λ selber genügt ab Energien von > 70 eV näherungsweise folgender Beziehung:

$$\lambda = B \cdot E^{1/2}$$

Das Produkt aus $T \cdot \lambda$ ist damit unabhängig vom untersuchten Element.
Nach Gl. (30) erfolgte die Berechnung des Bedeckungsgrades; die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Werten nach Metnode A überein.

	Θ (A)	Θ (B)
HfO_2 (d $\gtrsim$ 7 nm)	0.031	0.034

Tabelle 3: Bedeckungsgrad Θ einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode bestimmt nach Methode eines externen Standards(A) bzw. im Vergleich zum O ls-Peak(B)

Eine vergleichende Diskussion der nach den verschiedenen Methoden bestimmten Bedeckungsgrade findet sich in Kap.6.

4. UNTERSUCHUNGEN AN TITAN ÜBER DIE BILDUNG UND DIE ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT DER PASSIVSCHICHT

4.1 PASSIVSCHICHTBILDUNG

4.1.1 Literaturüberblick

Wie auf anderen Ventilmetallen (Ta,Nb,Al,Zr,Hf etc.)/18/, so bildet sich auf Ti wegen des negativen Gleichgewichtspotentials im Elektrolyten eine Passivschicht.
Nach Gl. (31)

$$Ti + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4\,e + 4\,H^+ \quad \varepsilon_o = -0.86\ V \qquad (31)$$

ist ab $\varepsilon = -0.86$ V die Bildung von TiO_2 durch anodische Oxidation möglich /48,49,50/.
Die Bildung der Oxidschicht erfolgt nach einem Hochfeldmechanismus.Das Wachstum der Schicht ist dabei nach Gl. (32)

$$i = i_o \exp\left(-\frac{a\,z\,F}{R\,T}\,\bar{E}\right) \qquad (32)$$

von der Feldstärke $\bar{E}$ im Oxid und dem Sprungabstand a der Ionen abhängig /51,52,53,54/. Mit dem Wachstum der Schicht, z.B. unter potentiostatischen Bedingungen, wird die Feldstärke im Oxid mit der Zeit immer mehr absinken, bis der Ionentransport , d.h. der Schichtaufbau i_{OX} sehr klein wird. Die Folge ist ein logarithmisches Wachstumsgesetz. Die Beziehung d(d)/dt läßt sich nicht mehr allgemein lösen. Experimentell wurden an verschiedenen Ventilmetallen sowohl ein direkt- als auch ein reziprok -logarithmisches Wachstumsgesetz

$$d = k \cdot \lg t + k' \qquad (33)$$

$$d^{-1} = k'' \cdot \lg t + k''' \qquad (34)$$

gefunden .

Im Bereich niedriger Schichtbildungspotentiale ($\varepsilon_p < 10$ V) wurden am System Ti/TiO_2 folgende Schichtbildungsraten gefunden:
Sibert: 2.0 nm/V (coul.) /50/; Paleolog: 1.5 nm/V (coul.)/55/; Stimming: 1.9 nm/V (coul.,r=1.5)/3/; Dyer,Leach: 1.4 nm/V (ellips.)/56/.
In speziellen Elektrolyten kann die Schicht bis $\varepsilon_p = 275$ V polarisiert werden /2/.

Es sind drei Modifikationen des TiO_2 bekannt:
Rutil (tetragonal, $\rho = 4.2\text{-}4.3$ g/cm^3), Anatas (Tetragonal, $\rho = 3.6\text{-}3.95$ g/cm^3) und Brookit (rhombisch, $\rho = 4.1\text{-}4.2$ g/cm^3). Für die Passivschichten wird für dünne Schichten ($\varepsilon < 10$V) eine amorphe Struktur mit der Dichte von $\rho \approx 4.2$ angenommen. Neuere Messungen an dünnen Passivschichten mit Hilfe der Elektronenbeugung zeigen, daß ab $\varepsilon_p > 5$ V die Bildung von Mikrokristalliten möglich ist /57/.
Für höhere Potentiale ($\varepsilon_p > 20$ V) wird die Bildung von Anatas diskutiert /56,58/. Der Aufbau der ersten Monoschicht TiO_2 auf einer reinen Ti-Oberfläche ist nach 10 ms abgeschlossen /59/.
Für TiO_2 -Einkristalle wird eine richtungsabhängige Dielektrizitätskonstante von DK = 89 (a-Achse) und DK = 173 (c-Achse) angegeben /60,61/. Die DK der Passivschicht ist sehr viel kleiner. Aus Kapazitätsmessungen gewonnene Daten ergeben DK = 9 (r=2)/3/ bzw. DK = 7.5 /2/, die jedoch nach Heusler feldstärkeabhängig sein soll.

Die Ergebnisse der Redoxmessungen (Diodenverhalten, s.Kap.4.2,7.3), der Kapazitätsmessungen (s.Kap.4.1.4) und der fotoelektrochemischen Messungen an den TiO_2-Passivschichten zeigen, daß eine Beschreibung der Schicht als n-Halbleiter ein sinnvolles Modell ist. Die gemessene Donatorenkonzentration N_D liegt dabei mit $N_D = 10^{18} - 10^{20}$ /2,62/ in vergleichbarer Größe wie an Einkristallen /63,64,65/.

Der aus fotoelektrochemischen Messungen bestimmte Bandabstand liegt mit E_g = 3.4 - 3.6 eV /62,66/ für Passivschichten über den Werten für Einkristalle (E_g = 3.0 - 3.2) /67/.

4.1.2 Potentiostatische Schichtbildung

Zur Messung der potentiostatischen Oxidschichtbildung

$$d_{ox} \sim Q_{ox} = f(\varepsilon_p) \qquad (35)$$

in Abhängigkeit vom Polarisationspotential ε_p wurde eine mechanisch und elektrolytisch polierte Elektrode untersucht. Zur Entfernung der sich an der Luft bildenden Oxidschicht wurde die Elektrode geätzt. Nach Einsetzen in den Elektrolyten (1 m $HClO_4$) stellt sich ein Mischpotential von $\varepsilon \approx 0$ V ein. Nach einer Vorpolarisierung für t=100 s bei ε_1 = 0.01 V erfolgte jeweils für t= 400 s die Oxidschichtbildung bei

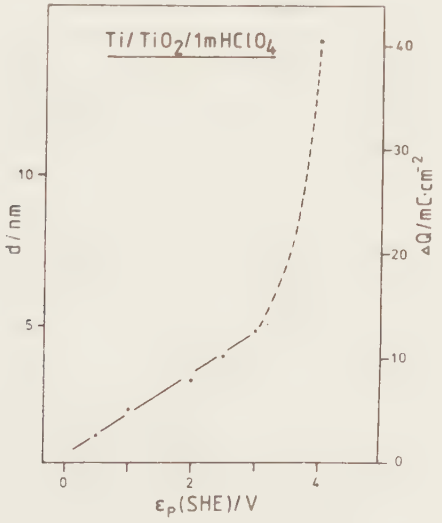

Abb.30: Oxidladung ΔQ_{ox} und Oxidschichtdicke d in Abhängigkeit vom Schichtbildungspotential ε_p

unterschiedlichen Schichtbildungspotentialen ε_P .
Die dabei auftretende Änderung der Kapazität und der integrierte Strom wurden registriert. Der Vorteil einer einmaligen Ätzung und fortlaufender potentiostatischer Polarisierung liegt darin, daß eine Veränderung der Oberfläche durch die unterschiedliche Rauhigkeit, wie sie bei mehrmaligen Ätzvorgängen auftritt, ausgeschlossen ist.

In Abb.30 sind Q_{ox} bzw. die nach Gl. (8) berechnete Oxidschichtdicke d_{ox} ($M(TiO_2) = 79.9$ g/Mol, $\rho(TiO_2) = 4.2$ g/cm^3) gegen das Polarisationspotential ε_P aufgetragen. Ab 3 V ergibt sich eine starke Zunahme von ΔQ_{ox} , die auf eine verstärkte Korrosion i_{Kor} und Sauerstoffbildung i_{O_2} zurückzuführen ist. Für die Schichtbildung bis 3 V ergibt sich unter Vorwegnahme des Wertes d_o (s.Kap.4.1.4) folgender linearer Zusammenhang:

$$d = \Delta d_{ox} + d_o = 1.33 \cdot \varepsilon_P + 0.47 \quad /\text{nm} \quad (r=1.5) \qquad (36)$$

Aus den Kapazitätsmessungen kann man schließen, daß auch für höhere Potentiale, wegen des linearen Verlaufes von $C \sim \varepsilon_P$, der lineare Zusammenhang von $d_{OX} \sim \varepsilon_P$ gültig bleibt.

4.1.3 Zeit-und Temperaturabhängigkeit der Oxidbildung

Zur Messung der Oxidschichtbildung

$$d_{OX} \sim Q_{OX} = f(t) \qquad (37)$$

in Abhängigkeit von der Zeit t wurde eine mechanisch und elektrolytisch polierte Elektrode untersucht. Nach Abätzen und Einsetzen in den Elektrolyten wurde jeweils nach 5 sec Wartezeit, von $\varepsilon = 0$ V beginnend, für verschiedene Zeiten t das Polarisationspotential $\varepsilon_P = 2$ V angelegt. Abb.31 zeigt die Auswertung nach dem direkt- und reziprok-logarithmischen Gesetz. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang nach $d = f(\lg t)$.

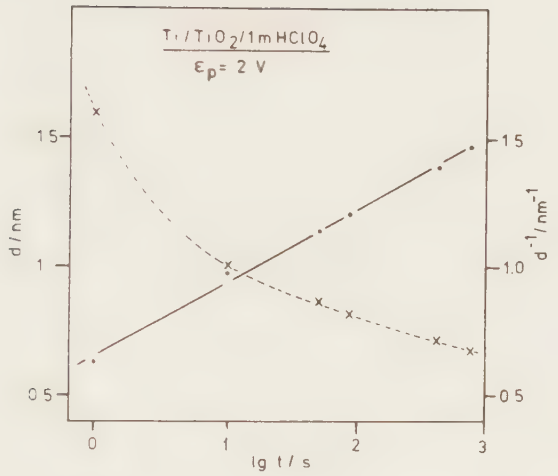

Abb.31: Oxidschichtdicke d als Funktion der Polarisationszeit t aufgetragen nach dem direkt-logarithmischen (——) und reziprok-logarithmischen Gesetz(---)

Die Temperaturabhängigkeit wurde mit Hilfe einer potentiodynamisch/potentiostatischen Umschaltmessung ($d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s bis ε_p = 2 V, ε_p = const.) untersucht. Abb. 32 zeigt die Abhängigkeit der Ladung Q von der Zeit t für verschiedene Temperaturen. Im potentiodynamischen Anstieg treten erst bei T > 63°C Abweichungen auf. Der Ladungsanstieg ist bei ε_p= const für T = 77°C ebenfalls sehr viel größer, als im Temperaturbereich von T = 22 - 63°C.
Wegen der Überlagerung der Sauerstoffentwicklung und der Korrosion mit der Oxidbildung ist eine Bestimmung der Zunahme der Oxidschichtdicke mit der Temperatur schwierig. Legt man einer qualitativen Abschätzung die Zunahme der stationären Korrosion i $\tilde{\sim}$ 0.1 $\mu A/cm^2$ um den Faktor 10 im untersuchten Temperaturbereich zu Grunde /2/, so gehen von der gemessenen Ladung $\Delta Q = Q(63°C) - Q(22°C)$ = 3.2 mC/cm^2

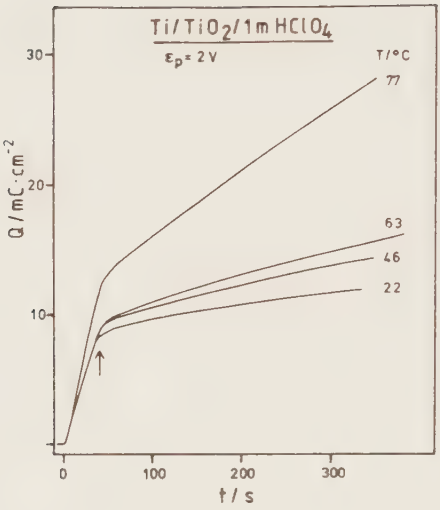

Abb.32: Oxidladung Q_{ox} als Funktion der Zeit t bei verschiedenen Temperaturen bei einer potentiodynamisch-potentiostatischen Schichtbildung ($d\varepsilon/dt$ = 25 mV/s)

ungefähr $Q_{Kor} \approx 0.8$ mC/cm^2 korrosiv in Lösung. Die parallel aufgezeichnete Elektrodenkapazität zeigt im potentiostatischen Bereich ein Absinken,d.h. Oxidschichtwachstum an,so daß der Sauerstoffanteil $Q_{O_2} < Q_{ox}$ ist. Damit ergibt sich für eine Temperaturerhöhung von 22-63°C eine Zunahme der Oxidschicht von $\Delta d \approx 20\%$.

4.1.4 Kapazitätsmessungen, Bestimmung der DK

Mit Hilfe des in Kap. 2.3 beschriebenen Verfahrens erfolgte die Untersuchung der differentiellen Elektrodenkapazität. In Abb. 33 ist die Kapazität C gegen das Elektrodenpotential ε für verschiedene Oxidschichtdicken d aufgetragen. Im Gegensatz zum System Hf/HfO_2 ist die Kapazität am

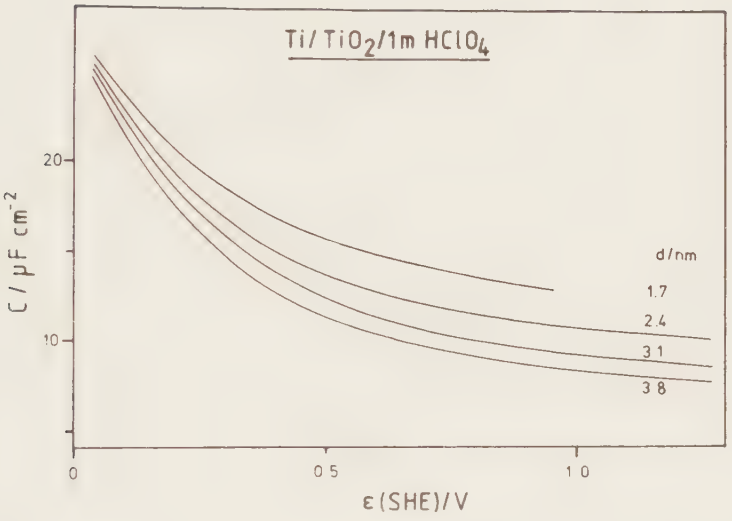

Abb.33: Differentielle Elektrodenkapazität C als Funktion des Elektrodenpotentials ε in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke am System Ti/TiO_2

System Ti/TiO_2 bei konstanter Oxidschichtdicke d potentialabhängig. Im Bereich $\varepsilon < 0.5$ V erfolgt ein Anstieg der Kapazität bis auf $C > 25\ \mu F/cm^2$ .Unter Verwendung des u.a. durch Messungen an Einkristallen und an Passivschichten bestätigten Modelles einer n-leitenden TiO_2-Schicht,läßt sich der Kurvenverlauf wie folgt deuten.
Zum Flachbandpotential hin ($\varepsilon_{Fb} = 0.04$ V) sollte die Kapazität stark ansteigen ($C \rightarrow \infty$ /68/). Wegen der in Reihe liegenden Helmholtzkapazität und der eintretenden Entartung im Leitungsband ist C_{sc} jedoch begrenzt ($C \sim 30\ \mu F/cm^2$). Mit zunehmendem Potential ($\varepsilon > \varepsilon_{Fb}$) erstreckt sich die Raumladungsrandschicht (RRS) weiter in das Oxid hinein, die Kapazität nimmt ab. Im Bereich $\varepsilon \approx \varepsilon_p$ erstreckt sich die RRS fast vollständig über die gesamte Oxidschichtdicke (s. Tabelle 4). Diese wirkt als Dielektrikum und kann nach

der einfachen Kondensatorgl. (13) zur Bestimmung der DK der Oxidschicht herangezogen werden.
Abb.34 zeigt das Ergebnis einer potentiostatischen Oxidschichtbildung im 1/C / ε_p -Diagramm. Im Gegensatz zu Abb.12 für Hf/HfO_2 ergibt sich wegen der Darstellung gegen ε_p ein linearer Zusammenhang und zeigt, daß das Oxid linear mit $d(d)/d(\varepsilon)$ = 1.33 nm/V auch für höhere Oxidbildungspotentiale wächst, unter der Veraussetzung, daß die DK im untersuchten Bereich konstant ist.
Aus der Steigung $d(1/C)/d(d)$ ergibt sich nach Gl.(13) eine DK = 14±10% (r=1.5). Aus der Extrapolation für 1/C = 0 ergibt sich eine Restoxidschichtdicke d_o =0.47 nm.

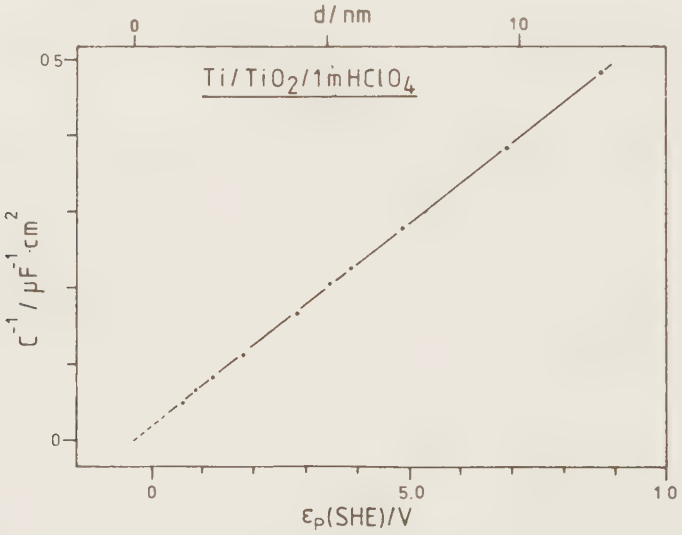

Abb.34: Reziproke Elektrodenkapazität 1/C aufgetragen gegen das Schichtbildungspotential ε_p und die Oxidschichtdicke d_{ox}

4.1.5 Bestimmung der Donatorenkonzentration

Eine Analyse der Kapazitätskurven mit Hilfe der Schottky-Mott-Gleichung (38) /69,70,71,72,73/

$$1/C^2 = \frac{2}{e\ D\ DK\ N_D} \left(\varepsilon - \varepsilon_{Fb}' - \frac{kT}{e} \right) \qquad (38)$$

erlaubt die Bestimmung der Donatorenkonzentration N_D aus der Steigung $d(1/C^2)/d\varepsilon$ und des Flachbandpotentials (ε_{Fb}). Abb. 35 zeigt die in Abb.33 wiedergegebenen experimentellen Daten in der Schottky-Mott-Darstellung. Aus der Geraden im Bereich ε = 0.1 - 1.0 V wurden für die verschiedenen Oxiddicken die N_D bestimmt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß mit einer nicht rauhigkeitskorrigierten DK gerechnet wurde, da N_D dann invariant gegen r ist.

Abb.35: Schottky-Mott Darstellung der differentiellen Elektrodenkapazität ($1/C^2 \sim \varepsilon$) für verschiedene Oxidschichtdicken am System Ti/TiO_2

Durch Extrapolation auf $1/C = 0$ erhält man den Achsenabschnitt ε'_{Fb}. Nach Gl. (39) erhält man das Flachbandpotential

$$\varepsilon'_{Fb} = \varepsilon_{Fb} + \frac{kT}{e} - \frac{D\ DK\ N_D\ e}{2\ C_H^2} \qquad (39)$$

Wie Pettinger,Gerischer et.al. /74/ und Gomes,Cardon /75/ unabhängig voneinander zeigen konnten, besteht der Einfluß des Potentialabfalles in der Helmholtzschicht gerade bei höherer Dotierung in einer Parallelverschiebung der $1/c^2$ / ε -Kurven; die Steigung und damit die Donatorenkonzentration bleiben davon unberührt.
Der Potentialabfall im Oxid hängt von der DK und der Donatorenkonzentration ab. Die Debye-Länge L_D nach Gl. (40)

$$L_D = \left(\frac{D\ DK\ k\ T}{e^2\ N_D} \right)^{1/2} \qquad (40)$$

kann als Maß für die Größe der RRS herangezogen werden.
Nach einer Näherungsrechnung von Memming, Möllers /76/ reicht die Raumladungsrandschicht (d_{RRS}) je nach Potentialabfall im Oxid unterschiedlich tief in die Schicht hinein. Die Ladung sinkt dabei auf der Strecke d_{RRS} auf den e-ten Teil des Anfangwertes ab.

$$d_{RRS} = L_D \left(\frac{2e}{kT}\right)^{1/2} (\varepsilon - \varepsilon_{Fb})^{1/2} \qquad (41)$$

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Folgende Zusammenhänge können aus den Kapazitätsmessungen abgeleitet werden:
1. Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt die Donatorenkonzentration N_D ab. Ursache ist vermutlich die zunehmende Periodizität der dickeren Oxidschichten, so daß die Fehlstellenkonzentration abnimmt.

ε_P/V	d/nm	N_D/cm^{-3}	ε'_{Fb}/V	ε_{Fb}/V	L_D/nm	$d_{RS}(\varepsilon = \varepsilon_P)$
0.96	1.74	11.5	-0.24	0.04	0.16	1.4
1.48	2.43	7.5	-0.13	0.04	0.2	2.15
1.99	3.11	6.14	-0.09	0.04	0.22	2.74
2.5	3.79	5.13	-0.07	0.07	0.24	3.35

Tabelle 4: Ergebnisse der Kapazitätsmessungen (Schichtbildungspotential ε_P, Oxidschichtdicke d_{ox}, Donatorenkonzentration $10^{20} \cdot N_D$, Achsenabschnitt ε'_{Fb}, Flachbandpotentiale ε_{Fb} (n.Gl.39), Debye-Länge L_D (DK=14) und Größe der Raumladungsrandschicht d_{RS} (n.Gl.41))

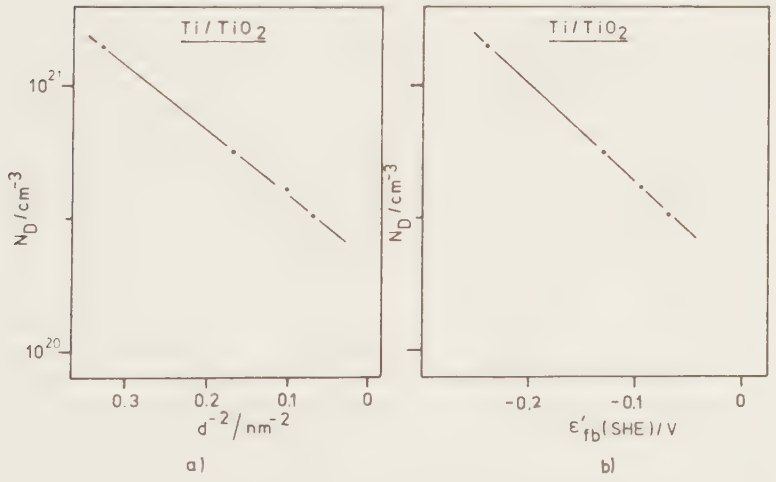

Abb.36a: Donatorenkonzentration N_D als Funktion der Oxidschichtdicke d^{-2}/nm^{-2}.

b: Zusammenhang zwischen der Donatorenkonzentration N_D und dem Achsenabschnitt ε'_{Fb} der Schottky-Mott-Gleichung

Experimentell wurde von Heusler /77,78,79/ ein Zusammenhang gefunden, der der Beziehung nach Gl.(42a) entspricht.

$$N_D = k \cdot d^{-2} \qquad (42a)$$

Abb.36a zeigt das Ergebnis der Auftragung für die TiO_2 - Passivschichten. Aus dem linearen Zusammenhang ergibt sich eine Konstante von $k = 3.8 \cdot 10^7 \ cm^{-1}$; Heusler /21/ gibt für Nb_2O_5 einen Wert von $k = 3.3 \cdot 10^7 \ cm^{-1}$ an.
Dieser experimentelle Zusammenhang läßt sich durch Umformen von Gl.(41) mit der Näherung $d_{RRS} \approx d_{ox}$ (d.h., daß die RRS sich über die gesamte Oxidschicht erstreckt) herleiten (s. Gl. 42b):

$$N_D = \left(\frac{D \, DK \, 2 \, (\varepsilon_p - \varepsilon_{Fb})}{e} \right) \frac{1}{d_{ox}^2} = k' \cdot \frac{1}{d_{ox}^2} \qquad (42b)$$

Die berechnete Konstante $k' = 2.4 \cdot 10^7 \ cm^{-1}$ ist in der gleichen Größenordnung wie die experimentell bestimmte Konstante, wenn man einen Potentialabfall von ca. 1 V annimmt.

2. Nach Gl.(39) verschiebt sich das Potential ε'_{Fb} mit der Donatorenkonzentration. Aus der Steigung

$$\frac{d\varepsilon'_{Fb}}{d\,N_D} = \frac{D \, DK \, e}{2 \, C_H^2} \qquad (43)$$

läßt sich unter der Voraussetzung, daß die DK im untersuchten Potentialbereich konstant bleibt, die Helmholtzkapazität bestimmen. Abb.36b zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen N_D und ε'_{Fb}. Aus der Steigung errechnet sich eine Helmholtzkapazität von $C_H = 24 \ \mu F/cm^2$.

3. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man durch Extrapolation von 1/C auf ε_{Fb} . Nach Gl. (14) ist die Elektrodenkapazität

$$1/C = \frac{d\varphi_H}{dQ} + \frac{d\varphi_{ox}}{dQ} \qquad (44)$$

durch die Reihenschaltung gegeben. Am Flachbandpotential ($\varepsilon = \varepsilon_{Fb}$) strebt $\Delta\varphi_{ox} = (\varepsilon - \varepsilon_{Fb}) \to 0$; dann sollte $C \approx C_H$ sein. Aus Abb. 34 erhält man einen Wert für C_H (r=1.5) von

$$C_H = \frac{C_{exp}}{r^2} = 20\ \mu F/cm^2 \qquad (45)$$

4. Die sich aus der Schottky-Mott-Analyse ergebenden Donatorenkonzentrationen sind sehr groß. An Einkristallen erreicht man ähnliche Dotierungen von $N_D \approx 10^{20}\ cm^{-3}$ z.B. durch Vorbehandlung bei 600°C im H_2-Strom. Die Zahl der Fehlstellen ist jedoch verglichen mit der Zahl der Ti-Ionen $N = 3 \cdot 10^{22}$ immer noch recht klein.
Danach wirken zwischen 0.02 bis 4% der TiO_2 -Zentren als Donatoren ($N_D / N \cdot 100$ = Donatorenanteil in %)

5. Grenzen des Meßverfahrens
Die in Kap.4.1 benutzte Auswertung der experimentellen Elektrodenkapazität nach $C \sim C_{ox}$ stellt eine grobe Näherung dar. Wie Messungen von Breckenridge /63/, Pearsall /80/, Gomes /81/, Bard /82/, Memming /83/ und Laser /84/ zeigen, ist C frequenzabhängig.
Gomes führte dies auf dielektrische Relaxationsvorgänge und auf Oberflächenzustände zurück. Die mit Hilfe von Impulsmessungen bestimmten Kapazitätsdaten (f = 10 kHz) von Stimming /66/ zeigen für Passivschichten eine gute Übereinstimmung mit Werten aus Lock-in-Messungen (f = 1 kHz); sie stehen damit im Widerspruch zu anderen Ergebnissen.

Eine weitere Fehlermöglichkeit liegt in der vereinfachten Analyse der komplexen Elektrodenimpedanz durch die Lockin-Systeme. Abb. 37 zeigt ein mögliches Ersatzschaltbild für ein Elektrodensystem.Das Impedanzmeßsystem reduziert die komplexe Struktur auf eine Parallelschaltung von R und C.

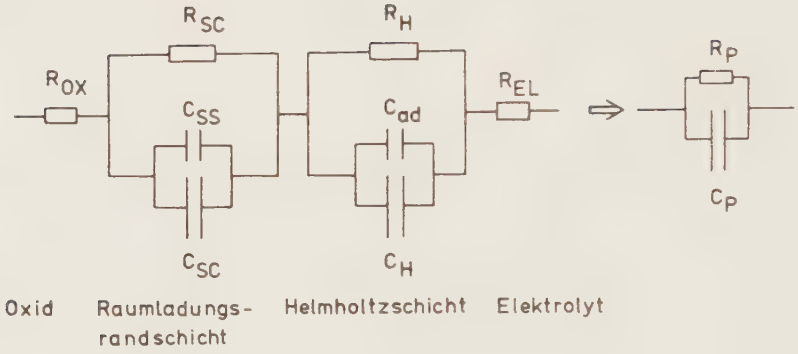

Abb.37: Ersatzschaltbild für das Elektrodensystem Ti/TiO_2 bestehend aus den Widerständen und Kapazitäten des Oxides (R_{ox}), der Raumladungsrandschicht (R_{sc}, C_{sc}), der Helmholtzschicht (R_H, C_H) und des Elektrolyten (R_{El}) und den Kapazitäten von Oberflächenzuständen (C_{ss}) und adsorbierter Ionen (C_{ad})

Trotz der Einwände zeigen die experimentellen Ergebnisse,daß die Näherung zu einer quantitativen Beschreibung der Einkristall- und Passivelektroden im Hinblick auf die Bestimmung von N_D und ε_{Fb} bei einer Frequenz ausreicht. Für genauere Untersuchungen ist eine Frequenzanalyse der Impedanz notwendig.

4.2 ELEKTRONISCHE LEITFÄHIGKEIT

4.2.1 Schichtdickenabhängigkeit

Die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des ETR

$$i = f(\varepsilon, d) \qquad (46)$$

erfolgte mit dem Sulfatsalz des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+}. Zur Abtrennung der Ionenströme (i_{ITR}) wurde die Differenz zwischen dem Strom im redoxfreien (1 m $HClO_4$) und redoxhaltigen Elektrolyten bestimmt.

$$i = i_{ETR} - i_{ITR} \qquad (47)$$

Die Oxidschichtbildung erfolgte durch potentiostatische Zweistufenpolarisation (s. Kap.4.1.2)im Grundelektrolyten; die folgenden Messungen wurden potentiodynamisch mit 20 mV/s Vorschub durchgeführt. Abb.38 zeigt das Potential/Zeitdia-

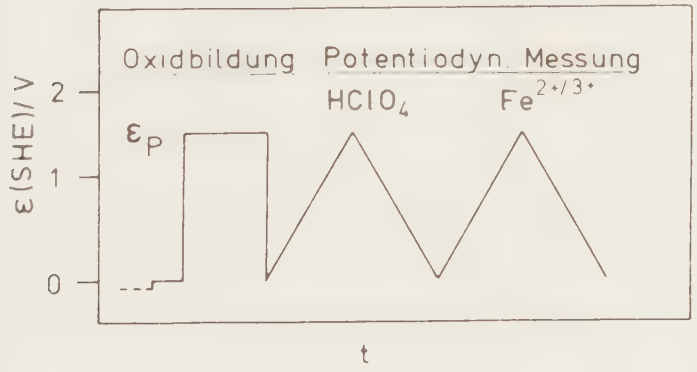

Abb.38: Potential ε/ Zeit t - Diagramm für die Oxidschichtbildung und die potentiodynamischen Messungen am System Ti/TiO_2

gramm für den Meßablauf. Die Oxidschichten wurden für jede Oxidschichtdicke nach Abätzen der Elektrode neu gebildet. Abb. 39 zeigt das log i/ε -Diagramm des kathodischen Stromes in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke; anodisch sind auch bei hohen Überspannungen keine Stromdichten ($i_+ < 0.1\ \mu A/cm^2$) experimentell bestimmbar.
Kathodisch wird α_- mit zunehmender Oxidschichtdicke größer (s.Tab.5), die Stromdichten nehmen ab. Bei dünnen Schichten (d < 2.1 nm) lassen sich zwei Steigungsbereiche unterscheiden.Die durch Extrapolation von i auf $\varepsilon = \varepsilon_o$ bestimmten Austauschstromdichten i_o nehmen ebenfalls mit der Dicke der Oxidschicht ab.

ε_p	d/nm	α_-	b_-	lg i_o	α'_-	b'_-
0.6	1.3	0.6	0.097	-10.0	0.36	0.164
1.2	2.1	0.71	0.083	-11.3	0.42	0.14
2.5	3.8	0.86	0.07	-14.2		
6.0	8.5	0.89	0.07	-14.6		

Tabelle 5: Ergebnisse der Redoxmessungen am System Ti/TiO_2/ 0.05 m Fe^{2+}/Fe^{3+} (1 m $HClO_4$)
(d = Oxidschichtdicke, α_-, b_-, lg i_o = kathodischer Durchtritts- und b-Faktor, Austauschstromdichte extrapoliert aus dem Potentialbereich ε = -0.05 bis 0.15 V bzw. α'_-, b'_- bei ε > 0.15 V)

4.2.2 Konzentrationsabhängigkeit

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

$$i = f(\varepsilon, c, d)$$

erfolgte für drei Redoxkonzentrationen von Fe^{2+}/Fe^{3+} (c =0.05 c =0.01, c = 0.0025 mol/l)und zwei Oxidschichtdicken

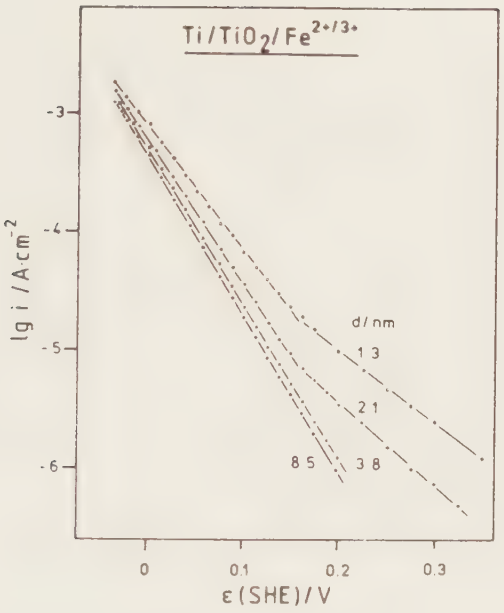

Abb.39: Tafeldiagramm des kathodischen Redoxstromes an Ti/TiO_2-Elektroden bei verschiedenen Oxidschichtdicken (c = 0.05 m)

(d_1 = 1.4 , d_2 = 3.1 nm). Der Meßablauf erfolgte wie bereits in Kap.4.2.1 beschrieben.

Abb.40 zeigt das log i/ε -Diagramm der Messung. Die Stromdichten nehmen mit sinkender Konzentration ab; die Stromdichten für $d_2 > d_1$ sind jeweils entsprechend kleiner. Im Bereich des Flachbandpotentials kommt es zu einem Abknicken der Kurven. Tabelle 6 gibt die entsprechenden kathodischen Durchtrittsfaktoren und die berechneten Austauschstromdichten (mit einem mittleren α_1 = 0.65 bzw. α_2 = 0.7)wieder.

ε_p/V	d/nm	c/m	b_-	α_-	log i_o
0.7	1.4	5.0	0.091	0.65	-11.6
		1.0	0.086	0.69	-12.6
		0.25	0.093	0.64	-13.6
2.0	3.1	5.0	0.087	0.68	-12.3
		1.0	0.081	0.73	-13.3
		0.25	0.084	0.7	-14.4

Tabelle 6: Ergebnisse der Redoxmessungen am System Ti/TiO_2 ; (α_-,b_-,lg i_o = kathodische Durchtritts- und b-Faktoren, Austauschstromdichte) in Abhängigkeit von der Redoxkonzentration (c • 0.01)

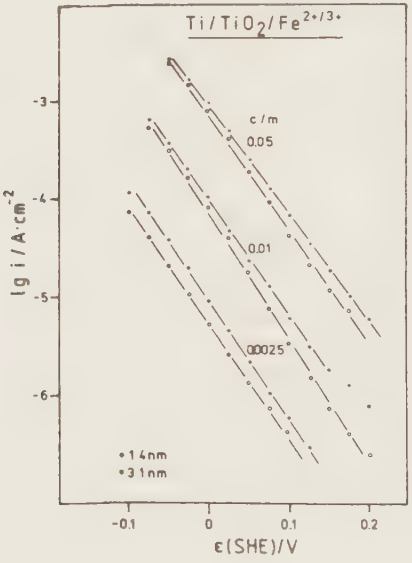

Abb.40: log i/ε -Diagramm der Fe^{3+} -Reduktion in Abhängigkeit von der Redoxkonzentration c und der Oxidschichtdicke

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

$$i = f(\varepsilon, T)$$

erfolgte an einer bei T = 348 K erzeugten Oxidschicht. Nach Kap.4.1 ist die Oxidschichtbildung temperaturabhängig. Im Vergleich zur Schichtbildung bei T=298 K nimmt d bei konstantem Schichtbildungspotential zu.
Abb. 41 zeigt das log i/ε -Diagramm für drei Temperaturen. Die Stromdichte nimmt mit steigender Temperatur zu; die berechnete Austauschstromdichte wird größer, der kathodische Durchtrittsfaktor α_- wird kleiner.
In Tabelle 7 sind die Werte wiedergegeben.
Im Vergleich zu Messungen an einer bei 25°C erzeugten Oxidschicht (s. gestrichelte Kurve in Abb.41), sind die Stromdichten kleiner und haben einen kleineren Durchtrittsfaktor . Möglicherweise ist dies auf eine Änderung der Donatorenkonzentration N_D zurückzuführen .
Experimentell zeigt es sich, daß die Donatorenkonzentration mit $N_D = 7.8 \cdot 10^{20}$ (ε_P= 2V) für Schichten, die bei 75°C erzeugt wurden, jedoch in der gleichen Größenordnung ($N_D = 6.1\ 10^{20}$ /cm^{-3}) liegt, wie bei Elektroden, die bei 25°C erzeugt wurden.
Ursache für die herabgesetzte Leitfähigkeit der bei 75°C erzeugten Oxidschicht könnte eine Homogenisierung der Schicht sein, wie man es vom Tempern von Festkörpern kennt.
Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgt im Rahmen der Diskussion in Kap. 7.3 .

ε_p/V	d/nm	T/K	b_-	α_-	log i_o
2.0	3.8	295	0.116	0.51	-11.6
		318	0.138	0.43	-9.5
		336	0.202	0.29	-7.04

Tabelle 7: Ergebnisse der Redoxmessungen am System $Ti/TiO_2/Fe^{2+}/Fe^{3+}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T (c = 0.05 m)

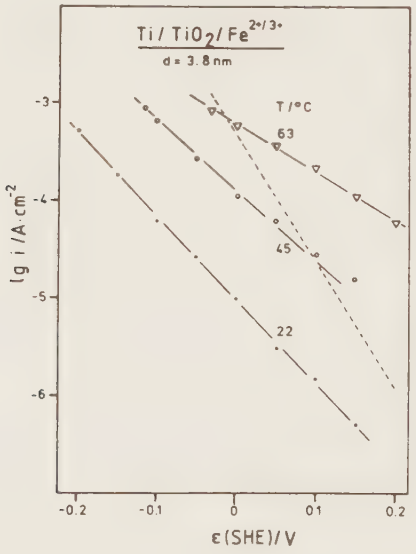

Abb.41: Tafeldiagramm für die Temperaturabhängigkeit des Redoxstromes am System Ti/TiO_2 ;
(Oxidbildung bei 75 °C; Kurve für Messung an Ti/TiO_2 mit Oxidbildung(d = 3 nm)bei 25 °C gestrichelt ---)

4.3 METALLABSCHEIDUNG AUF PASSIVEM TITAN

4.3.1 Galvanostatische Au-Abscheidung

Die Untersuchung der Goldabscheidung nach Gl. (23)

$$AuCl_4^- + 3\,e \rightleftharpoons Au + 4\,Cl^- \qquad \varepsilon_0 = 1.08\ V \qquad (23)$$

diente einerseits der Herstellung von metallbeschichteten Oxidfilmelektroden, andererseits der Untersuchung des Vorganges der Elektrokristallisation.
Nach Kolb /85/ und Fleischmann /86/ läßt sich die Metallabscheidung in vier Teilschritte auftrennen:
- Ionentransport in der Lösung (diffusionsbestimmte Teilr.)
- Elektronentransfer (Durchtrittsreaktion)
- Bildung der Keime (Kristallisationsteilreaktion)
- Wachstum der Kristalle (Kristallisationsteilreaktion)

Der eigentliche Elektronenaustausch erlaubt somit ebenfalls Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Oxidfilme.
Die Metallabscheidung wurde nach der potentiostatischen Oxidbildung galvanostatisch durchgeführt, um mit der am Anfang der Abscheidung hohen Überspannung eine konstante Keimzahl vorzugeben.
Abb. 42 zeigt das Ergebnis einer galvanostatischen Messung ($i = 200\ \mu A/cm^2$) in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke und der Zeit. Gibt man unter "open circuit"-Bedingungen die Au-Lösung zum Elektrolyten (1m $HClO_4$), so stellt sich nach 5 bis 10 s ein Mischpotential ein, dessen Größe von der Oxidschichtdicke abhängt. Zu Beginn der galvanostatischen Abscheidung tritt eine große Überspannung auf ($\eta \approx 1$ V). Je nach Oxidschichtdicke fällt das Potential nach kurzer Zeit ab, durchläuft ein Plateau und geht in einen durch Diffusion gekennzeichneten Bereich über. Je dünner die Oxidschicht gewachsen ist, um so schneller erfolgt der Übergang in den durch Diffusion kontrollierten Bereich.
Die Oxidschichtdicke bleibt während der gesamten Abscheidung

bestimmender Faktor, da das Verhältnis der Überspannungen nahezu konstant bleibt.

$$\eta_{d_3} > \eta_{d_2} > \eta_{d_3} \qquad \text{bei } d_3 > d_2 > d_1 \qquad (23a)$$

Die elektrolytische Abscheidung führt insgesamt zu einer durch isolierte dreidimensionale Keime gekennzeichneten Bedeckung. Lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen bestätigen dieses Ergebnis (s.Kap.4.3.3.2).

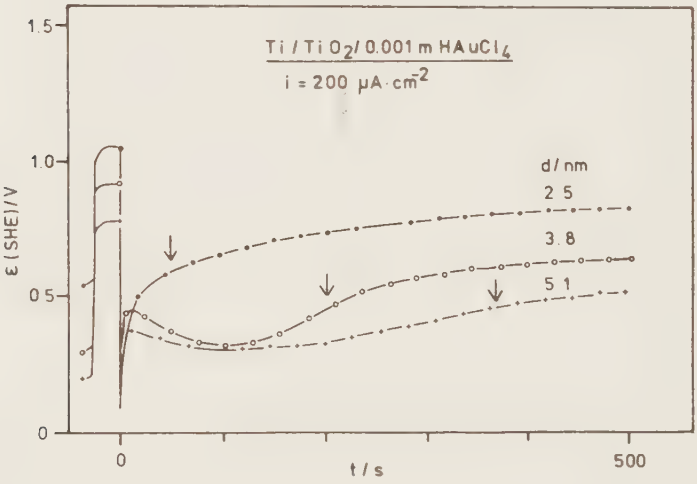

Abb.42: Potential ε /Zeit t -Diagramm der galvanostatischen Goldabscheidung auf Ti/TiO_2 -Elektroden in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke
(↓ Einsetzen der Diffusion, Messung in 1 m $HClO_4/10^{-3}$m $HAuCl_4$)

4.3.2 Messungen am System $Ti/TiO_2/Au$

4.3.2.1 Au-Oxidation/Reduktion, Repassivierung

Untersucht man Elektroden nach der potentiostatischen Oxidschichtbildung ($d \sim \varepsilon_p$) und der galvanostatischen Goldabscheidung mit Hilfe einer potentiodynamischen Messung, so zeigt sich, daß der am Ti/TiO_2 üblichen Strom/Spannungs- bzw. Kapazitäts/Spannungskurve die des Goldes überlagert ist.
Der Einfluß des Goldes auf die i/ε und C/ε -Messungen im Grundelektrolyten hängt dabei von der Oxidschichtdicke und der Goldmenge ab. Bei Goldabscheidungsladungen von $Q_{Au} < 30 mC/cm^2$ ($\Theta_B < 0.05$) und/oder Oxidschichtdicken von $d > 10$ nm ($\varepsilon_p = 7$ V) ist der Einfluß nicht nachweisbar.
Abb.43 zeigt eine potentiodynamische Kurve an einer $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode. Mit zunehmendem Potential ε erfolgt eine Oxidation des Au auf der TiO_2 -Oberfläche nach Gl. (48)

$$Au + 3\,H_2O \rightleftharpoons Au_2O_3 + 3\,e + 6\,H^+ \qquad \varepsilon_o = 1.36\ V \quad (48)$$

Die Reduktionsladung wird entsprechend größer /87/.
Beginnend von Potentialen $\varepsilon > 2.0$ V findet neben der Sauerstoffentwicklung nach Gl. (6) die Bildung einer Goldoxid(Typ 2/13/)-Schicht statt, die andere optische Eigenschaften hat und sich hinsichtlich des Hydratationsgrades und der Elektronen- und Ionenleitfähigkeit unterscheidet (s. Reduktionspeak 8´,9´ in Abb.43).
Beim Anlegen eines Potentials ε in der Größe des Schichtbildungspotentials $\varepsilon \approx \varepsilon_p$ sinkt der Strom jedoch ab und es erfolgt eine Repassivierung (Kurve 9´). Der anodische Strom setzt sich im Potentialbereich $\varepsilon > 1.8$ V aus der Goldoxidbildung i_{Au} , der Sauerstoffentwicklung i_{O_2} , der Korrosion i_{Kor} und der Repassivierung i_{RP}, d.h., der Wiederherstellung der dielektrischen Schicht, zusammen:

$$i = i_{Au} + i_{O_2} + i_{Kor} + i_{RP} \qquad (49)$$

Eine potentiodynamische Messung nach einer potentiostatischen Repassivierung ($\varepsilon = \varepsilon_p$) zeigt ausschließlich die Strom/Spannungscharakteristik einer Ti/TiO_2 -Elektrode (Kapazitätsverhalten s.Kap.4.3.2.3).
Unter Repassivierung wollen wir im weiteren die potentiostatische Polarisierung bei ε_p nach erfolgter Metallbeschichtung verstehen.

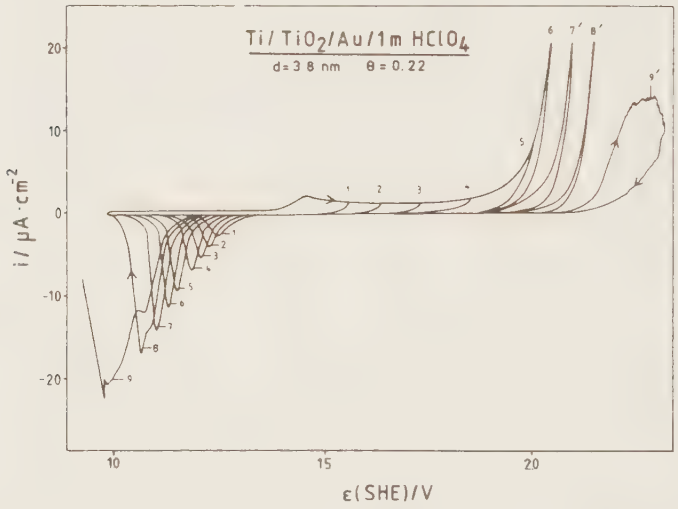

Abb.43: Potentiodynamische Messung ($d\varepsilon/dt$ = 20 mV/s)
der Goldoxidation und Reduktion an einer
Ti/TiO_2/Au-Elektrode;
(Maßstabsänderung: (7') 2i, (8') 10i, (9') 100i)

Abb. 44 zeigt die i/t- und Q/t-Kurven einer Repassivierung einer Ti/TiO_2/Au-Elektrode. Zu Beginn (nicht registriert) fließen Stromdichten bis 2 mA/cm^2 . Je nach Au-Menge und Oxidschichtdicke sinkt der Strom nach 10-60 s auf sehr kleine Werte ab ($i < 5\ \mu A/cm^2$). Trotzdem kommt es wieder-

holt zu dielektrischen Durchschlägen, bei denen große Ladungsmengen umgesetzt werden, die vermutlich auf lawinenartige elektronische Durchbrüche (O_2-Entwicklung) zurückzuführen sind /88/. Nach t > 600 s stellt sich jedoch an den Elektroden eine stationäre Stromdichte in gleicher Größe wie an Ti/TiO_2 -Elektroden ein.

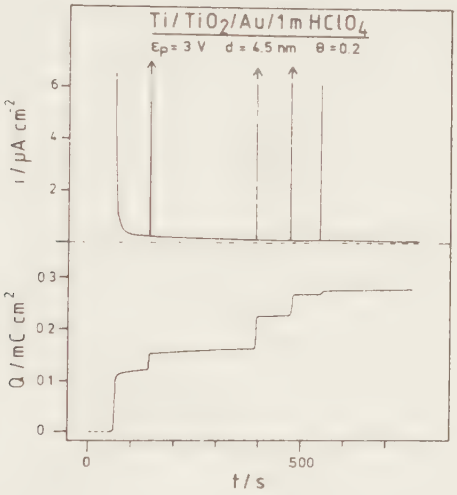

Abb.44: Stromdichte i / Zeit t und Ladung Q / Zeit t Diagramm für die Repassivierung einer Ti/TiO_2/Au-Elektrode

Folgende mögliche Mechanismen können die Repassivierung bewirken:

- Elektrolyt diffundiert durch die Inhomogenitäten und führt am Boden eines Risses, in Folge der bei geringerer Restoxidschichtdicke höheren Feldstärke, zu einer Oxidnachbildung /33/.
- Sauerstoffionen wandern durch das Oxid und bewirken eine Oxidschichtnachbildung. Für eine bevorzugte Wanderung der Sauerstoffionen bei der Oxidschichtbildung gibt es

jedoch z.Zt. noch keine experimentellen Belege.
- Liegt die Ursache der erhöhten lokalen Leitfähigkeit an dem Auftreten von einer lokal unterschiedlichen Donatorenkonzentration (z.B. TiO^+), so können diese unter anodischen Bedingungen ($\varepsilon = \varepsilon_P$) reoxidiert werden.

Die bei industriell angewendeten aktivierten Elektroden (z.B. DSA) beobachtete Desaktivierung bei längeren Standzeiten ist vermutlich auf eine ähnliche Repassivierung der Ti-Elektroden zurückzuführen. Daneben spielt auch der Verlust von Edelmetall aus der Schicht eine Rolle.

4.3.2.2 Vergleich mit der Au-Elektrode

Die potentiodynamische Strom/Spannungskurve einer nicht repassivierten $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode stimmt hinsichtlich der Peaklage und der Peakform mit den Messungen an einer Au-Elektrode überein. Die Ladungsmenge ist jedoch je nach abgeschiedener Au-Menge um den Faktor 20 kleiner.
Abb. 45 zeigt die lg Q_{Red}-Werte des Reduktionspeaks einer potentiodynamischen Messung an einer Au- und einer beschichteten Elektrode im Vergleich gegen das Potential.
Für die reine Au-Elektrode kann man aus der Steigung eine Schichtbildungsrate von $d(d)/d\varepsilon$ =1.1 nm/V (r=1.5) bestimmen, die gut mit den Ergebnissen von Dickertmann/87/ an Au-Einkristallen mit 0.8 nm/V (r = 1.0)übereinstimmt.
Die Goldoxidschicht nimmt nach einem feldstärkeabhängigen Wachstumsgesetz linear mit dem Potential zu /87/. Trägt man lg Q_{Red} gegen ε_{Red} auf, so zeigt sich, daß die Reduktionspeaks zu niedrigeren Potentialen hin verschoben sind.
ε_{Red} ist das Potential, an dem der Peak der potentiodynamischen Reduktion sein Maximum hat.
Eine einfache Deutung der Abnahme der Au-Ladungsmenge am System $Ti/TiO_2/Au$ im Vergleich zu einer reinen Au-Elektrode ist die Annahme, daß auf den beschichteten Elektroden nur eine kleinere Au-Oberfläche mit dem Elektrolyten in Kontakt

steht.
Mit einer Au-Abscheidungsmenge von Q_{Au} = 0.3 C/cm^2 ergibt sich nach Gl. (50) eine homogene Bedeckung von d_{Au}= 105.9 nm der Oxidelektrode.

$$d_{Au} = \text{konst} \cdot \Delta Q_{Au} = 0.353 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta Q_{Au} / \text{ nm} \qquad (50)$$

(M_{Au} = 196.97 g/Mol; ρ = 19.3 g/cm^3 ; z = 3; r = 1 , Q_{Au}/C$\cdot$cm^{-2})
Das ergibt unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung nach Gl. (51) 412 Monoschichten (MS) Au.

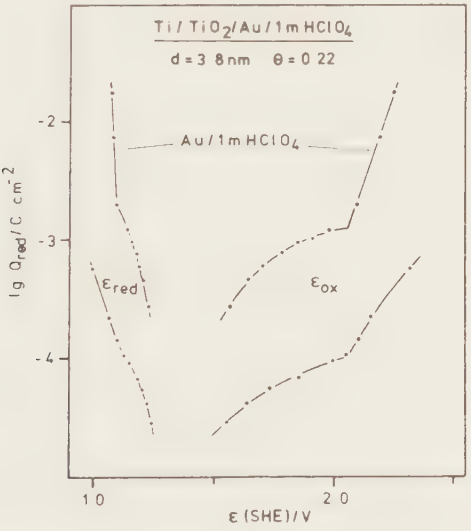

Abb.45: Ladung (log Q) / Potential ε-Diagramm der Goldreduktion an einer Au- und Ti/TiO_2/Au-Elektrode (ε_{ox} Schichtbildungspotential, ε_{Red} Maximum des Reduktionspeaks)

$$MS_{Au} = \frac{\Delta Q_{Au}}{z \cdot Q_{MS}} = Q_{Au} / z \cdot 2.428 \cdot 10^{-4} \qquad (51)$$

Bei einer potentiodynamischen Oxidation und Reduktion wird die Oberflächenschicht nach Gl. (48) in Au_2O_3 umgewandelt. Wie aus Abb. 45 zu entnehmen ist, lassen sich an einer reinen Au-Elektrode unter potentiodynamischen Bedingungen ($d\varepsilon/dt$=25 mV/s) bei ε = 2V eine Schicht von $Q_{Red} = 1.26 \cdot 10^{-3}$ C/cm^2 reduzieren. Nach Gl. (52) ergibt das eine Oxidschichtdicke von $d(Au_2O_3)$ = 0.868 nm, oder umgerechnet nach Gl. (53) 2.7 Monoschichten Au_2O_3.

$$d(Au_2O_3) = konst \cdot \Delta Q_{Red} = 0.69 \cdot \Delta Q_{Red} \ /nm \qquad (52)$$

$$MS(Au_2O_3) = Q_{Red}/\ z \cdot Q_{MS} = Q_{Red}/\ z \cdot 1.552 \cdot 10^{-4} \qquad (53)$$

Nach Abb. 45 liegen die Reduktionsladungen, z.B. $Q_{Red} = 97.7 \cdot 10^{-6}$ C/cm^2 (ε = 2 V), an der metallbeschichteten Elektrode deutlich unter den Werten an der Goldelektrode. Das Verhältnis der Reduktionsladungen nach Gl. (54) entspricht aber dem Oberflächenanteil

$$Fl\ (TiO_2/Au) = \frac{Q_{Red}(Ti/TiO_2/Au)}{Q_{Red}(Au)} \qquad (54)$$

und ermöglicht daher eine Abschätzung des Bedeckungsgrades Θ. Bei dem in Abb.45 gezeigten Beispiel beträgt der nach dieser Methode bestimmte Bedeckungsgrad $\Theta \approx 0.08$.
Es bleiben dabei jedoch, ähnlich wie an den beschichteten Hf/HfO_2-Elektroden (s.Kap.3.6), zwei Faktoren zu berücksichtigen:

- nicht alle Goldkeime werden oxidiert bzw. reduziert;
- die Keime haben auf Grund des dendritenartigen Wachstums eine große elektrochemisch aktive Oberfläche (s.Kap.4.3.3).

4.3.2.3 Kapazitätsmessungen

Gleichzeitig mit der Aufzeichnung der Strom/Spannungskurven erfolgte die Messung der Kapazitäts/Spannungskurven.
Abb.46a gibt die Kapazitätsmessung für die verschiedenen Elektrodenzustände wieder:
Ausgangssituation an der Ti/TiO_2-Elektrode, nach der Metallbeschichtung, nach der Repassivierung und die reine Au-Elektrode im Vergleich.
Auffällig ist, daß die C/ε-Kurve der beschichteten Elektrode

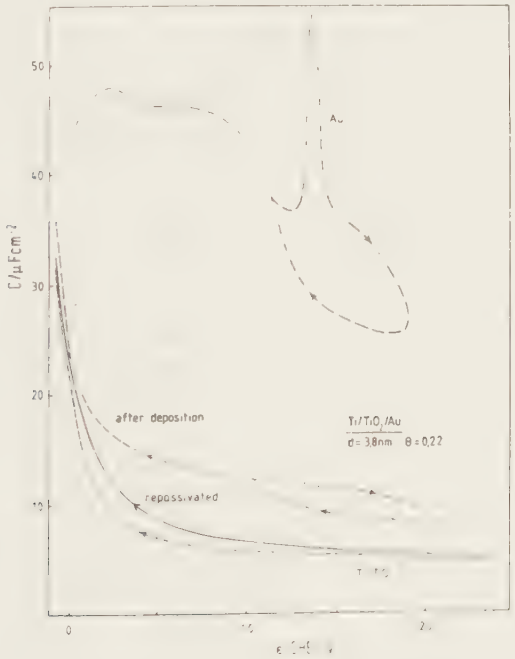

Abb.46a: Differentielle Elektrodenkapazität C in Abhängigkeit vom Potential ε für die Systeme
- Au
- Ti/TiO_2/Au vor der Repassivierung
- Ti/TiO_2/Au nach der Repassivierung
- Ti/TiO_2

(Messung in 1 m $HClO_4$)

nach der Repassivierung fast identisch ist mit der Ausgangssituation. Nach der Metallabscheidung überlagert sich der TiO_2-Kapazitätskurve die der Au-Elektrode. Die Abnahme der Elektrodenkapazität bei der Goldoxidbildung und deren Zunahme bei der Reduktion zeigen, daß ein Teil der Au-Keime im Kurzschluß die isolierende Oxidschicht überbrückt und mit dem Ti-Material verbunden ist; dieses ermöglicht den notwendigen Potentialabfall an der Phasengrenze Gold/Elektrolyt.

Der große Anstieg der Au-Kapazität bei ε = 1.35 V ist auf die große Veränderung der Gesamtimpedanz beim Beginn der Goldoxidbildung(großer Durchtrittswiderstand parallel zu C) und auf die Adsorbtionskapazität (parallel zu C_H) zurückzuführen.

Abb.46b zeigt die Schottky-Mott Analyse der Kapazitätskurven für unterschiedliche Situationen der beschichteten Ti/TiO_2 - Elektrode. Bei konstanter Oxidschichtdicke ist die $1/C^2$ gegen ε -Kurve für das Ti/TiO_2 identisch mit der Kurve für das System $Ti/TiO_2/Au$ (Θ = 0.22) bei vollständiger Repassivierung (Kurve 1). Direkt nach der Au-Abscheidung nimmt die Kapazität wegen der großen parallelliegenden Au-Kapazität zu (Kurve 3, s. auch Kap.4.3.3). Bei teilweiser Repassivierung sinkt die Kapazität ab (Kurve 2). An der vollständig repassivierten Elektrode (Kurve 1) ist der Potentialabfall im Oxid (und damit das Flachbandpotential und die Donatorenkonzentration) identisch mit den Verhältnissen an einer reinen Passivelektrode. An einer voll-

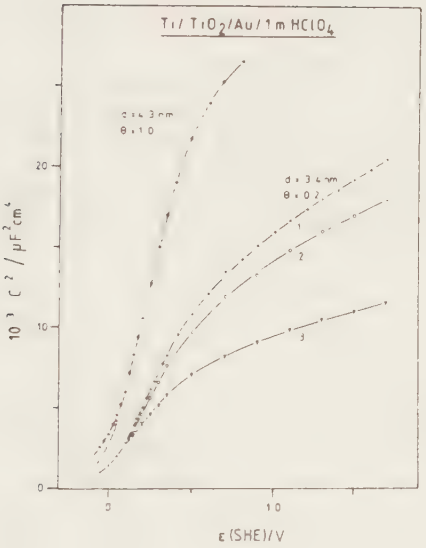

Abb.46b: Schottky-Mott-Darstellung der Elektrodenkapazität des Systems $Ti/TiO_2/Au$ in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke, dem Bedeckungsgrad und dem Repassivierungsgrad ;
(1 vollständige Repassivierung, 2 teilweise Repassivierung, 3 nach der Goldabscheidung; Kurve für Ti/TiO_2 ●)

ständig repassivierten Elektrode mit dickerer Oxidschicht ($d > 4$ nm), unterscheiden sich die Schottky-Mott-Kurven nicht in Folge der größeren Au-Bedeckung ($\Theta = 1$), sondern durch die mit zunehmender Oxidschichtdicke kleiner werdende Donatorenkonzentration.

4.3.3 Oberflächenuntersuchungen,Bedeckungsgrad

Zur genaueren Untersuchung der Goldkeime und zur Bestimmung der Keimzahl werden im folgenden die Kapazitätsmessungen an Hand von Ersatzschaltbildern und die Oberflächenmorphologie der Keime mit Hilfe der REM-Aufnahmen untersucht.Aussagen über den Bindungszustand und die Oberflächenbedeckung sollen an Hand qualitativer und quantitativer XPS-Messungen erfolgen.

4.3.3.1 Kapazitätsmessungen

Wie bereits in Kap.4.1 gezeigt, läßt sich die komplexe Gesamtimpedanz für die kapazitive Komponente auf die Reihenschaltung von C_{ox} und C_H reduzieren (s.Gl. 14). Für den Fall der metallbedeckten Elektroden muß bei diesem Modell die Koexistenz der goldbedeckten und der reinen Oxidoberfläche berücksichtigt werden. Dabei ist zu unterscheiden, daß nach der Au-Abscheidung ein Kurzschluß einiger Au-Keime vorliegt, nach der Repassivierung diese aber weitgehend durch eine Oxidbildung isoliert sind.
Abb.47 zeigt die Modellvorstellungen:

Modell A: Parallel zu der Oxidoberfläche sind Goldkeime mit dem Flächenanteil Θ zu berücksichtigen.

Modell B: An der repassivierten Elektrode sind die Goldkeime durch eine Oxidschicht gegenüber dem Ti isoliert.

Für Modell A gilt:

$$C_A = \Theta \cdot C_{M,H} + (1-\Theta)\,\frac{C_{ox}\cdot C_H}{C_{ox}+C_H} \qquad (55)$$

$$C_A = C'_{M,H} + C'_{ox}$$

Für Modell B gilt:

$$C_B = \Theta\,\frac{C_{ox}\cdot C_{M,H}}{C_{ox}+C_{M,H}} + (1-\Theta)\,\frac{C_{ox}\cdot C_H}{C_{ox}+C_H} \qquad (56)$$

$$C = C_P + C'_{ox}$$

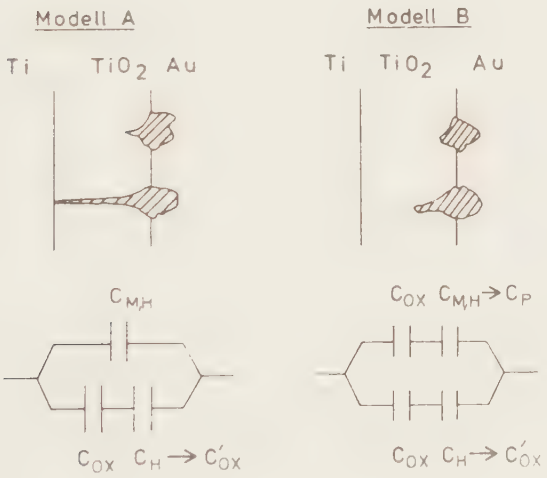

Abb.47: Modell der Elektrodenkapazität vor (A) und nach (B) der Repassivierung

In Abb.48 sind die nach Gl. (55) und Gl. (56) berechneten Modellkurven wiedergegeben.
Dabei beeinflußt im Fall der repassivierten Elektrode (Gl.56) die Au-Kapazität die Gesamtkapazität kaum. Anders sieht es

im Fall des Kurzschlusses aus. Bereits kleine Au-Bedeckungsgrade verändern die Gesamtkapazität, was man in Abb. 46 an der experimentellen C/ε -Kurve verfolgen kann.
Aus den oben entwickelten Modellvorstellungen lassen sich auch die Bedeckungsgrade mit den Kapazitätsmessungen berechnen. Vereinfacht man das Modell nach Gl.(55) mit der Näherung

$C_H \gg C_{ox}$,so gilt für C

$$C = \Theta \cdot C_{M,H} + (1-\Theta) C_{ox} \qquad (57)$$

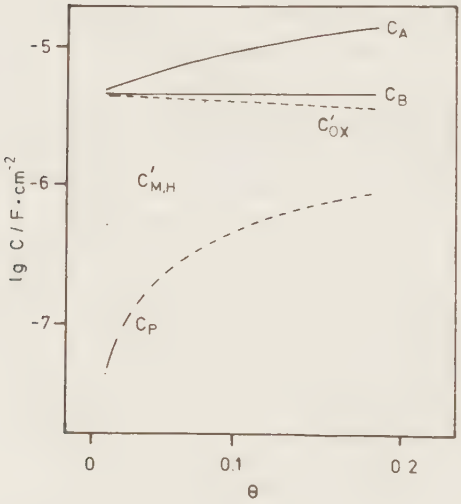

Abb.48: Berechnete Elektrodenkapazität log C in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad Θ nach Modell A (Gl.55) und Modell B (Gl.56); (C_{ox} = 5 $\mu F/cm^2$ Oxidkapazität, C_H = 50 $\mu F/cm^2$ Helmholtzkapazität am Oxid, $C_{M,H}$ = 40 $\mu F/cm^2$ Helmholtzkapazität am Metall)

und damit für den Bedeckungsgrad Θ

$$\Theta_c = \frac{C - C_{ox}}{C_{M,H} - C_{ox}} \qquad (58)$$

Für die in Abb.46 wiedergegebene Elektrode berechnet man einen Bedeckungsgrad von $\Theta_c \approx 0.19$.

4.3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Oberfläche und zur Bestimmung der Keimgröße und der Keimzahl erfolgte die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung an $Ti/TiO_2/Au$ -Elektroden.
Abb.49 zeigt eine Elektrodenoberfläche bei 2000-facher Vergrößerung. Durch das Ätzen ist die Oberfläche stark aufgerauht. Der Ätzangriff erfolgt überwiegend an Korngrenzen, teilweise entstehen auch Ätzgruben. Die Goldkeime sind dreidimensional gewachsen. Von einem Zentrum ausgehend, sind sie teilweise dendritenartig aufgefächert und haben damit eine große elektrochemisch aktive Oberfläche.In Abb.50 ist zu erkennen, daß die Keime fast statistisch über die Oberfläche verteilt sind, und die durchschnittliche Keimgröße nur wenig variiert. Im Gesamtprozeß der Metallabscheidung stellt die eigentliche Keimbildung einen wichtigen Teilschritt dar. An Halbkristallagen, Versetzungen und anderen Oberflächenunregelmäßigkeiten wird die Keimbildungsüberspannung herabgesetzt.
In Abb.49 erkennt man, daß sich an Stufenübergängen der geätzten Oberfläche bevorzugt Kristallite gebildet haben. Es finden sich jedoch ebenfalls Keime auf anderen Oberflächenbereichen, was darauf hindeutet, daß die den Elektronentransfer behindernde Oxidschicht ebenfalls einen Einfluß hat.

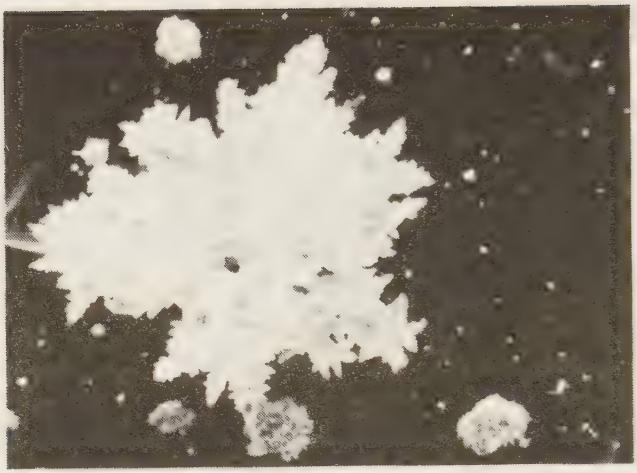

Abb.49: REM-Aufnahme einer $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode in 2000-facher Vergrößerung

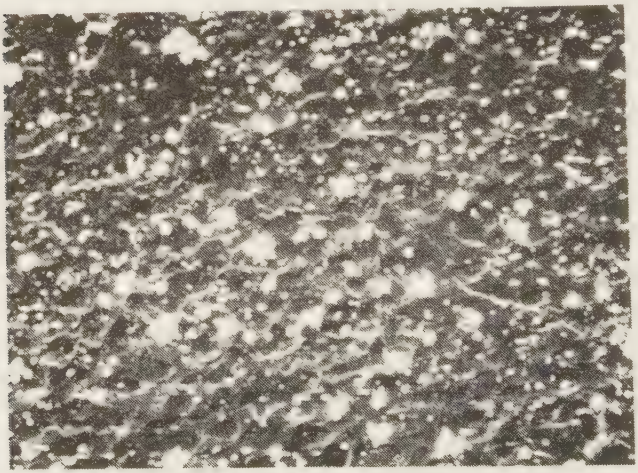

Abb.50: REM-Aufnahme einer $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode in 400-facher Vergrößerung

An Hand von Übersichtsaufnahmen (z.B.Abb.50) erfolgte die Bestimmung einer mittleren Keimzahl (K). An den $Ti/TiO_2/Au$-Elektroden liegen die Keimzahlen zwischen $K = 10^6 - 10^7$ K/cm^2 . Die Werte stimmen recht gut mit den Ergebnissen von Krüger /89/, Vermilyea /90/ und Klein /91/ überein, die für Ta/Ta_2O_5 Keimzahlen von $K \approx 10^7$ angeben.
In Tabelle 8 sind die Ergebnisse sowie Werte aus den folgenden Modellrechnungen zusammengestellt. Wie die Aufnahmen deutlich zeigen, liegt keine homogene Bedeckung vor, sondern das abgeschiedene Au ist in dreidimensionalen Keimen eingebunden.
Ziel der folgenden Überlegungen ist es, ein geeignetes Modell zu entwickeln, um mit Hilfe der experimentellen Keimzahlen den tatsächlichen Bedeckungsgrad Θ zu bestimmen.
Die Goldkeime werden im folgenden Modell durch Halbkugeln angenähert. Die elektrochemisch abgeschiedene Goldmenge Q_{Au} wird auf die Keime entsprechend der Keimzahl aufgeteilt. Bei diesem Vorgehen wird eine gleiche Größe aller Keime angenommen. Über das Faraday´sche Gesetz kann die Ladung pro Keim umgerechnet werden in das Volumen der Au-Keime und damit in die Oberfläche der Halbkugeln (O), sowie die Basiskreisfläche mit dem Durchmesser d_B .

$$d_B = 2\left(\frac{3}{2\pi} \cdot F_{Au} \cdot \frac{Q_{Au}}{K}\right)^{1/3} \qquad F_{Au} = 0.353 \cdot 10^{-4} \ cm^3/C \qquad (59)$$

$$O = 2\pi\left(\frac{3}{2\pi} F_{Au} \frac{Q_{Au}}{K}\right)^{2/3} \qquad (60)$$

Über die Oberfläche der Keime erfolgt die elektrochemische Reaktion. Der Bedeckungsgrad Θ ergibt sich aus der Multiplikation der Oberfläche eines Einzelkeimes mit der Keimzahl.

$$\Theta = O\ K \qquad (61)$$

Es bleibt dabei zu berücksichtigen, daß die Halbkugeln die Oberfläche der Elektrode nur mit der Basisfläche abdecken.

$$\Theta' = \Theta / 2$$

Wie in 4.3.2 dargestellt, läßt sich an nichtrepassivierten Elektroden die Goldbedeckung durch die Oxidation und Reduktion nachweisen.
An einer reinen Goldoberfläche werden dabei 2.7 Monoschichten($d = 3.2 \cdot 10^{-8}$ cm) unter den gewählten elektrochemischen Bedingungen reduziert (s.Kap.4.3.2.2). Unter der Voraussetzung, daß die Reduktion der Keime nach dem gleichen Mechanismus abläuft wie an einer reinen Goldelektrode, was in Kap.4.3.2.2 gezeigt wurde, kann der Volumenanteil der Halbkugeloberfläche V nach Gl.62 bestimmt werden.

$$V = \Theta \cdot MS \cdot d_{MS} \cdot Fl \qquad (62)$$

Die so bestimmbare Ladung $Q_{Red,B}$ läßt sich unter Verwendung des Faraday´schen Gesetzes nach Gl. (63) berechnen.

$$Q_{Red,B} = \frac{V}{F_{Au_2O_3}} \qquad F(Au_2O_3) = 0.69 \cdot 10^{-4} \ cm^3/C \qquad (63)$$

Die so berechneten Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 8 wiedergegeben. Abb. 51 zeigt die Ergebnisse der nach Gl. (60) berechneten Anhängigkeit $\log Q_{Au} \sim 3/2 \log \Theta_B$ und $\log Q_{Red,B} \sim \log \Theta_B$.

Der Vergleich der berechneten und aus den REM-Aufnahmen bestimmten durchschnittlichen Keimgröße (d_{Rem}, d_B) ergibt eine gute Übereinstimmung und bestätigt somit qualitativ die Richtigkeit des verwendeten Modelles. Der berechnete Bedeckungsgrad liegt mit $\Theta = 0.22$ in der erwarteten Größenordnung.
Der berechnete $Q_{Red,B}$ Wert ist größer als die elektrochemisch erfaßte Ladung Q_{Red}. Folgende Faktoren beeinflussen Q_{Red} :

- nicht alle vorhandenen Keime werden bei der Oxidation/ Reduktion erfaßt;
- die große Rauhigkeit der Au-Keime vergrößert die Oberfläche.

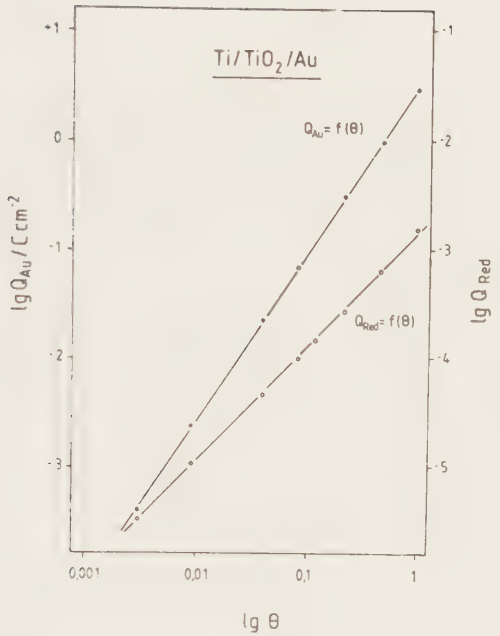

Abb.51: Zusammenhang zwischen der Goldabscheidungsladung log Q_{Au} , der berechneten Goldreduktionsladung log $Q_{Red,B}$ und dem berechneten Bedeckungsgrad Θ_B ; (die Kurve $Q_{Au} = f(\Theta)$ wurde ausgehend von den in Tabelle 8 angegebenen Werten der Goldabscheidungsladung für den Punkt $Q_{Au} = 0.3\ C \cdot cm^2$ und der aus den REM-Aufnahmen bestimmten Keimzahl nach dem Halbkugelmodell ($\Theta = 0.22$) berechnet)

Nach Gl. (64) ist die tatsächlich mit dem Elektrolyten in Kontakt tretende Oberfläche O, gegeben durch den Anteil $N_a / N = z$ (< 1) der aktiven Keime sowie dem Rauhigkeitsfaktor r (> 1) .

$$Q = \frac{Q_{Red,Exp.}}{r \cdot z} \qquad (64)$$

Da die gemessenen Q_{Red} -Werte kleiner sind als die berechneten, kann man davon ausgehen, daß nur ein Bruchteil der Au-Keime elektrochemisch aktiv ist. Eine Abschätzung der aktiven

Keime ist schwierig, da die Bestimmung der wahren Keimoberfläche spekulativ ist.Bei einem Rauhigkeitsfaktor von r = 10 sind nur 4% der Goldkeime aktive Oberflächenkeime. Eine vergleichende Diskussion der verschiedenen Bedeckungsgrade erfolgt in Kap.6.

Elektrode	Q_{Au} $C \cdot cm^{-2}$	d_{Au} nm	K cm^{-2}	d_{Rem} cm	d_B cm	$Q_{Red,E}$ $C \cdot cm^{-2}$	$Q_{Red,B}$ $C \cdot cm^{-2}$	Θ
$Ti/TiO_2/Au$ d = 3.8nm	0.3	106	$1.6 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$	0.22

Tabelle 8: Ergebnisse aus REM-Aufnahmen und der Rechnung nach einem Halbkugelmodell der Kristallite (Abkürzungen s. Tab.1)

4.3.3.3 XPS-Messungen

Wie in Kap. 3.6.3.3 am Beispiel des Systems $Hf/HfO_2/Au$ dargestellt, erfolgte die Untersuchung der goldbeschichteten Titandioxidoberflächen.
In Abb.52 ist das Übersichtsspektrum der Elektrode dargestellt. Neben den Ti^{4+} -Peaks (in TiO_2) (Ti: 3p,3s,2p3/2,1/2,2s) und O ls , O (KVV) ist das Au (4f7/2,5/2;4 d5/2,3/2) der Beschichtung gut nachzuweisen.
Abb.53 zeigt die 2 p3/2 und 2 p1/2 -Peaks. Sie weisen die für das TiO_2 typische chemische Verschiebung gegenüber dem Ti auf.

	TiO_2	TiO_2/46/	Ti /46/
2p3/2	459.3	458.5	453.8
2p1/2	465.1	464.2	459.95

Tabelle 9:Bindungsenergie E_B /eV für Ti und passives Ti

Der Sauerstoffpeak (s.Abb. 54) zeigt ebenso wie am passiven Hf eine Schulter bei höheren Bindungsenergien. Mit E_B = 530.8 eV liegt der Peak bei vergleichbaren Energien anderer Oxide (z.B. Al_2O_3 E_B = 531.6 eV /46/).
Der Au-Peak (s.Abb.55) entspricht in seiner energetischen Lage dem der Vergleichsprobe (reines Au) (4 f7/2; E_B = 84.0 eV), d.h., eine statische Aufladung der Probe kann damit ausgeschlossen werden.

Die quantitative Analyse des Au-Bedeckungsgrades erfolgte wie in Kap.3.6.3.3. Nach der Methode des externen Standards (A) und nach dem Vergleich der O ls-Peakintensität mit dem Au (4 f7/2)-Peak (B) ergaben sich sehr ähnliche Werte (s.Tabelle 10):

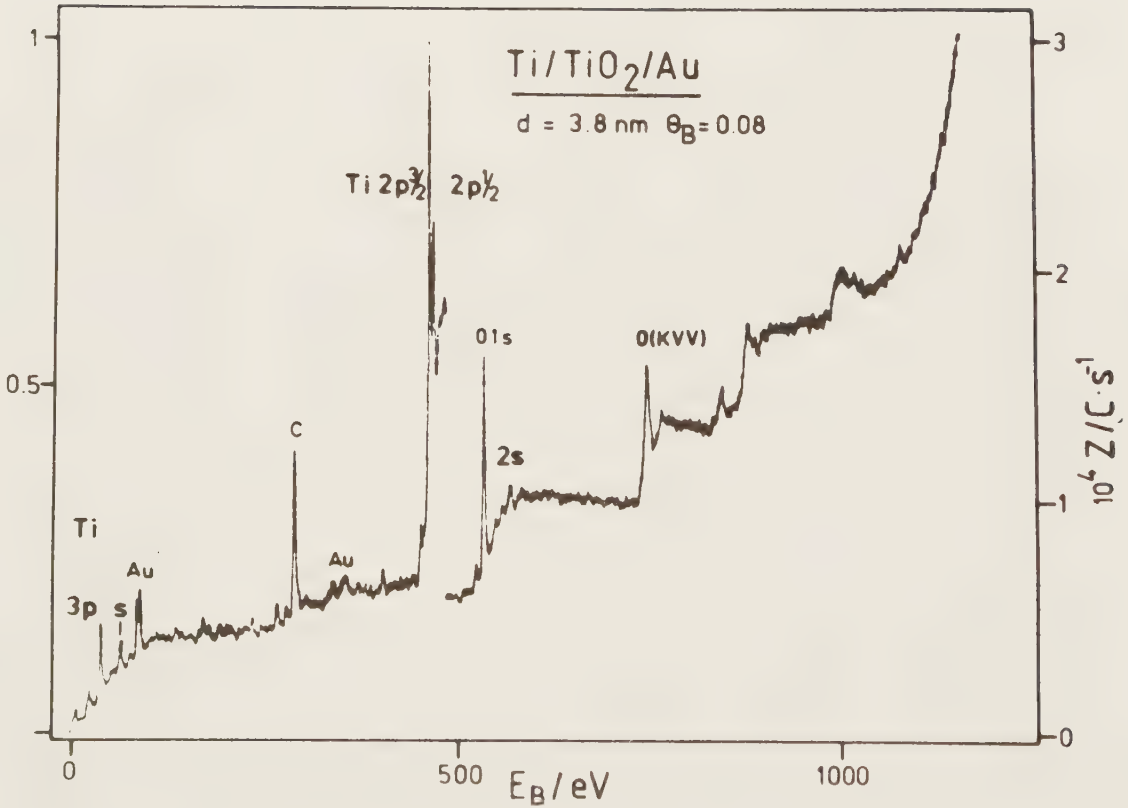

Abb.52: XPS-Übersichtsspektrum einer $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode
(Zählrate (Counts/s) aufgetragen gegen die Bindungsenergie E_B)

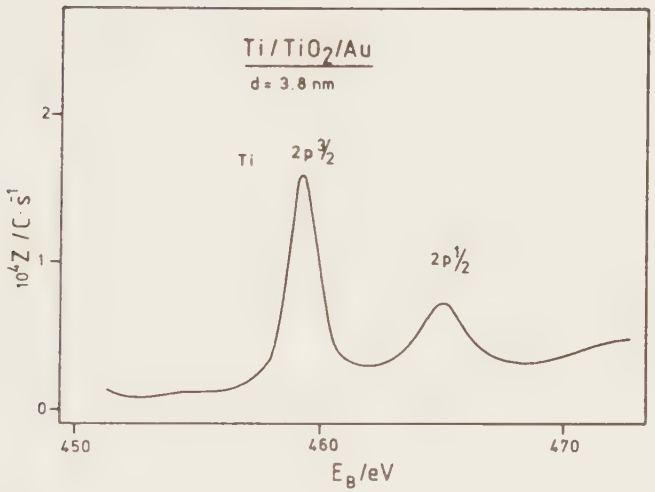

Abb.53: Ti^{4+}-Peak(2p3/2/,1/2) des XPS-Spektrums einer $Ti/TiO_2/Au$ -Elektrode

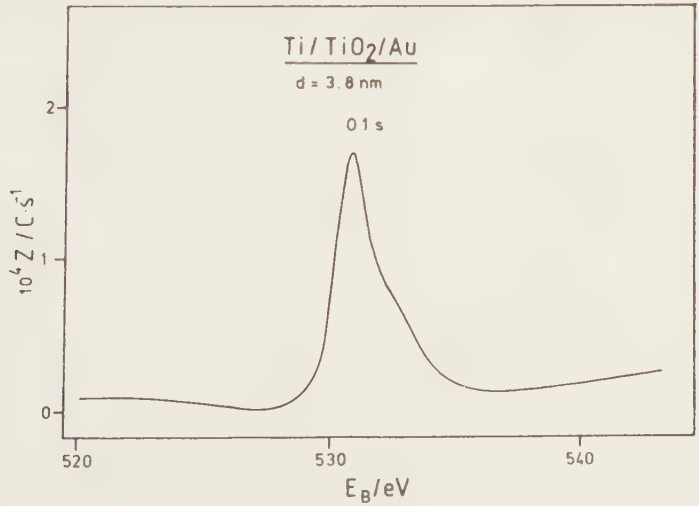

Abb.54: O ls-Peak des XPS-Spektrums einer $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode

	Q/ $C \cdot cm^{-2}$	Θ (A)	Θ (B)
TiO_2 (d = 3.7nm)	0.3	0.031	0.031
TiO_2 (d =3.2 nm)	0.07	0.018	0.02

Tabelle 10: Bedeckungsgrad Θ an Au auf dem System Ti/TiO_2 nach der Methode des externen Standards (A) und im Vergleich mit der O 1s-Peakintensität (Q = Goldabscheidungsladung)

Ein Vergleich der mit Hilfe der verschiedenen Methoden bestimmten Bedeckungsgrade befindet sich in Kap.6.

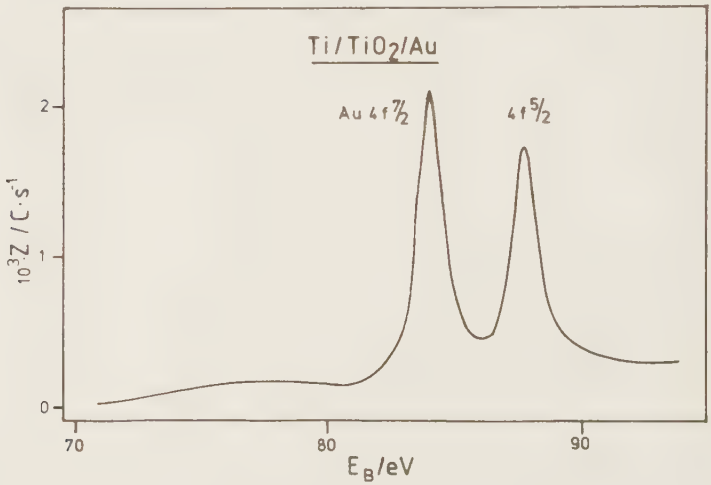

Abb.55: Au (4f7/2,5/2)-Peak des XPS-Spektrums einer Ti/TiO_2/Au-Elektrode

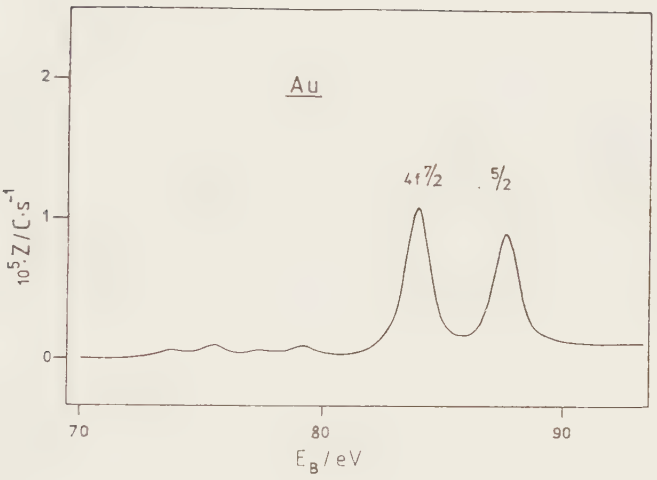

Abb.55b: Au (4f7/2,5/2)-Peak des XPS-Spektrums einer Au-Elektrode.

5. ELEKTRONENTRANSFER AN METALLBESCHICHTETEN ELEKTRODEN

5.1 Literatur

Metallbeschichtete Elektroden wurden bisher vor allem unter drei Aspekten untersucht:

- Metallbeschichtung zur Sichtbarmachung von Inhomogenitäten der Oberfläche bzw. der Oxidfilme /92,93,94/,
- Fotoinduzierte Metallabscheidung zur Charakterisierung von Halbleitern und in Fotozellen /83,85,95,96,97/ und
- Messung zur katalytischen Aktivität von beschichteten Elektroden /84,93,98,99,8,100/.

Nach den Untersuchungen zur Metallabscheidung von Krüger /93/ werden dabei Inhomogenitäten der Schicht mit bis zu 10^7 Zentren/cm^2 markiert. Im Vergleich zu der Zahl der möglichen Oberflächenzustände nach Henzler/101/ von 10^{14} cm^{-2} ist dieses sehr wenig. Wie Kolb /85/ zeigen konnte, ist jedoch die Zahl der Elektronen an der Oberfläche eines Halbleiters und der Mechanismus der Keimbildung von entscheidender Bedeutung für die Bildung der Keime und deren Wachstum.
Bei der fotoinduzierten Metallabscheidung findet neben einer lochverbrauchenden anodischen Reaktion (z.B. O_2-Entwicklung) die kathodische Metallabscheidung statt /83/.
Die katalytische Aktivität von platin- und goldbedeckten ZnO- und CdSe-Einkristallen/100/ wurde von Gerischer et.al. im Sinne der Bildung von Oberflächenzuständen interpretiert.
Systematische Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften und den Elektronentransfer an metallbeschichteten Passivelektroden liegen z.Zt.noch nicht vor.
In den folgenden Kapiteln 5.2 und 5.3 wird über die systematischen Messungen des Elektronentransfers an metallbedeckten Hf/HfO_2- und Ti/TiO_2-Elektroden berichtet.

5.2 ETR AN $Hf/HfO_2/Au$

5.2.1 Elektrodenpräparation

Die Herstellung der goldbedeckten Hafniumoxidelektroden erfolgte nach einem in Abb.56 dargestellten Verfahren. Nach dem chemischen Ätzen und Elektropolieren erfolgt die potentiostatische Oxidschichtbildung. Die Dicke der Oxidschicht kann dabei durch das Schichtbildungspotential vorgegeben werden(s.Kap.3.3). Zur Untersuchung der gebildeten Oxidschicht schließt sich eine potentiodynamische Messung an. Die Goldabscheidung erfolgt unter potentiostatischen Bedingungen bei ε =0.01 V aus einer 0.001 m $HAuCl_4$-Lösung. In der folgenden potentiodynamischen Messung läßt sich das abgeschiedene Gold durch Oxidation bzw. Reduktion nachweisen(s.Kap.3.6.2).
Eine Repassivierung (d.h. Anlegen des Schichtbildungspotentials) zeigt nur einen geringen Effekt.Das Gold kann

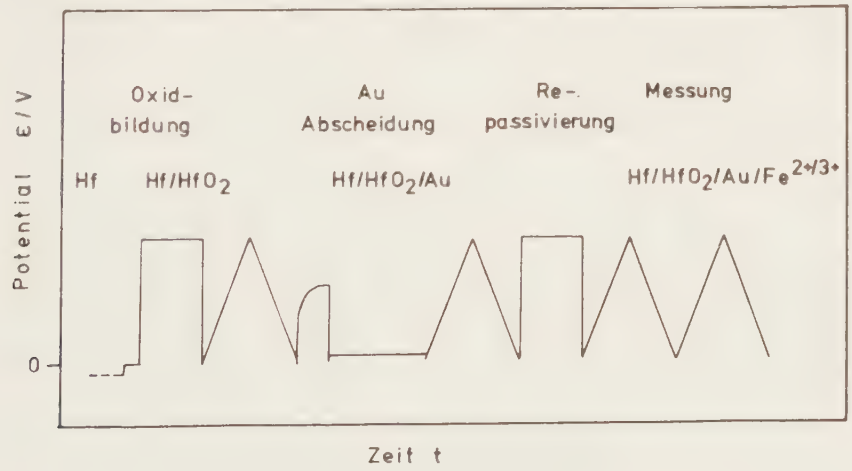

Abb.56: Potential ε/ Zeit t - Schema der Elektrodenpräparation von $Hf/HfO_2/Au$

nach wie vor als Oxidationspeak nachgewiesen werden; eine Oxidschichtnachbildung, wie sie beim TiO_2 unter gleichen Bedingungen auftritt, ist beim HfO_2 nicht zu beobachten. Die Redoxstromdichte wurde aus der Differenz der folgenden potentiodynamischen Messungen im Redox-und Grundelektrolyten bestimmt.

5.2.2 Abhängigkeit vom Redoxsystem

Im Gegensatz zu den Messungen an reinem passiven Hafnium, sind Redoxmessungen an den metallbeschichteten Passivschichten im gesamten untersuchten Potentialbereich (ε = -1.0 - +1.9 V) möglich.
Abb. 57 zeigt das Erebnis von Messungen mit drei Redoxsystemen an einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode (d = 7.7 nm, Θ = 0.03 , c = 0.05 Mol/l). Gemäß den Gl. (65),(66),(67),

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e \qquad \varepsilon_0 = 0.68 \text{ V } (0.5m\ H_2SO_4) \qquad (65)$$

$$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e \qquad \varepsilon_0 = 1.46 \text{ V } (0.5m\ H_2SO_4) \qquad (66)$$

$$U^{4+} + 2\ H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4\ H^+ + 2\ e \qquad \varepsilon_0 = 0.334 \text{ V} \qquad (67)$$

erfolgte die Messung in Fe^{2+}/Fe^{3+}-, Ce^{3+}/Ce^{4+}- und UO_2^{2+} - Lösungen. Das Potential für UO_2^{2+} verschiebt sich bei der untersuchten Konzentration auf ε = 0.224 V.
Die gemessenen Strom/Spannungskurven sind diffusionskontrolliert;symmetrisch zum Gleichgewichtspotential gehen sie in den Diffusionsgrenzstrom über. Die Diffusionsgrenzströme sind kleiner als an einer reinen Goldelektrode, da die aktive Goldoberfläche (Θ = 0.08) ebenfalls kleiner ist. Bei gleichen Konzentrationen sollten die Diffusionsgrenzstromdichten $i_d \sim c$ ungefähr gleich groß sein, was sich experimentell, unter Berücksichtigung des Zweielektronenschrittes der UO_2^{2+}-Reduktion, auch bestätigt.

Vergleicht man die Diffusionsgrenzströme an den metallbeschichteten Hf-Elektroden mit denen an einer reinen Au-Elektrode, so läßt sich ein Bedeckungsgrad von

$$\theta_d \approx \frac{i_d(HfO_2/Au)}{i_d(Au)} \approx \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} \approx 0.0005 \qquad (68a)$$

bestimmen. Der gemessene Diffusionsgrenzstrom i_d ist kleiner, als es dem Produkt aus $i_d(Au) \cdot \theta$ entspräche.

$$i_d < i_d(Au) \cdot \theta_B$$

Es wird an diesem Beispiel der Unterschied der verschiedenen Bedeckungsgrade deutlich. Der berechnete Bedeckungsgrad θ_B (aus den REM-Aufnahmen) berücksichtigt alle Keime, θ_d nur die, an denen eine Reaktion abläuft.
Von den Metallzentren auf dem passiven Hf sind daher, wie in Kap.3.6.3.2 bereits diskutiert, nur ca. 1% aktive Keime, an denen eine elektrochemisch nachweisbare Reaktion abläuft.

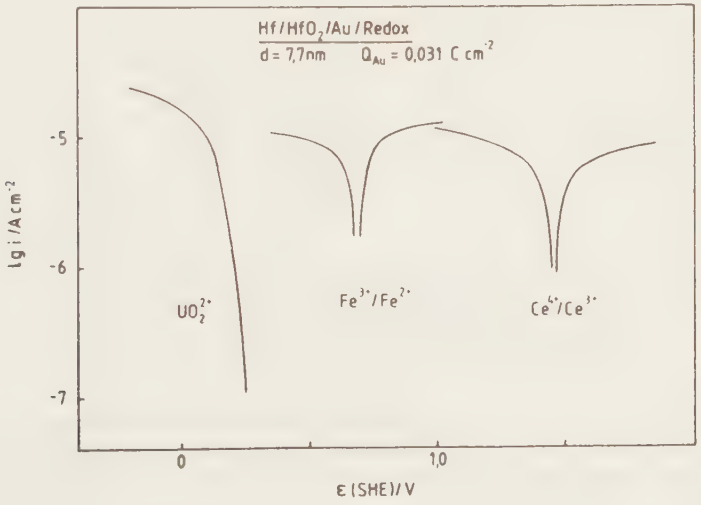

Abb.57: Tafeldiagramm der Redoxsysteme UO_2^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} und Ce^{3+}/Ce^{4+} an einer $Hf/HfO_2/Au$-Elektrode (θ = 0.03, c = 0.05 m Me^{z+} / 0.5 m H_2SO_4)

5.2.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und Redoxkonzentration

Mit zunehmender Goldbedeckung nimmt die Stromdichte zu, bzw. nimmt die Überspannung bei konstanter Stromdichte ab. Abb. 58 zeigt das Ergebnis von Messungen der Wasserstoffentwicklung und der Fe^{2+}/Fe^{3+}- Oxidation/Reduktion. Am nicht beschichteten passiven Hafnium tritt die H_2-Entwicklung erst bei sehr großen Überspannungen auf ($\eta > 0.7 - 0.9$ V). Schon bei kleinen Metallbedeckungsgraden geht die Überspan-

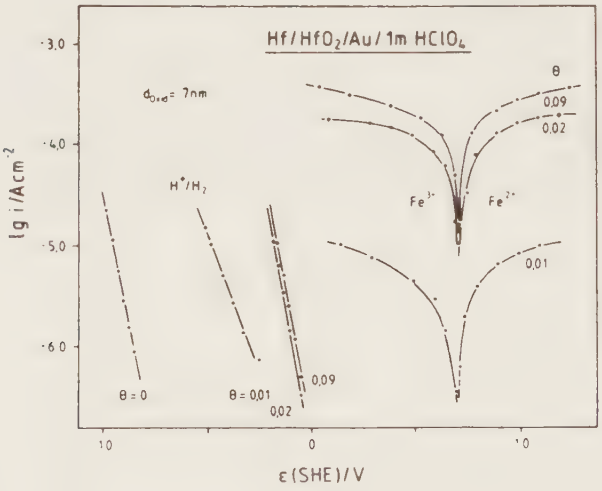

Abb.58: log i/ε -Diagramm der Redoxmessung (Fe^{2+}/Fe^{3+}) an einer Hf/HfO_2/Au-Elektrode in Abhängigkeit vom Au-Bedeckungsgrad Θ_B (c = 0.05 m $Fe^{2+/3+}$)

nung stark zurück. Der kathodische Durchtrittsfaktor $\alpha_- \approx 0.65$ liegt in der gleichen Größe wie an reinen Metallelektroden; die Austauschstromdichte ist jedoch mit $i_o(\varepsilon = 0) = 2 \cdot 10^{-7}$ A/cm^2 kleiner.
Die diffusionskontrollierten Stromdichten der Fe^{2+}/Fe^{3+} - Messungen nehmen mit dem Bedeckungsgrad Θ zu. Am passiven

Hafnium treten keine meßbaren Stromdichten auf.
Zur genaueren Untersuchung des Systems $Hf/HfO_2/Au$ wurde ebenfalls die Abhängigkeit von der Konzentration

$$i\,(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = f\,(\varepsilon\,,\,c\,)$$

und der Temperatur

$$i(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = f\,(\varepsilon\,,\,T\,)$$

bestimmt.
Es zeigte sich dabei (s.Abb 59), daß die Stromdichte linear nach Gl. (68) mit der Konzentration zunimmt.

$$i \sim c^{m}\,;\quad m = 0.8 - 0.9 \qquad (68b)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit wurde nach der Arrhenius-Gleichung eine Aktivierungsenergie für den extrapolierten Diffusionsgrenzstrom (auf $\varepsilon = \varepsilon_0$) von $E_a \approx 0.1$ eV bestimmt.

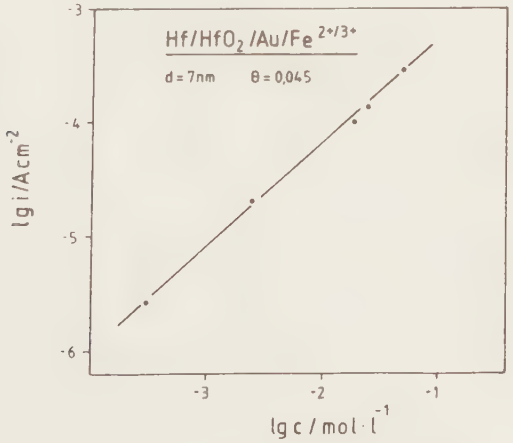

Abb.59: Konzentrationsabhängigkeit des Redoxstromes (Fe^{2+}/Fe^{3+}) am System $Hf/HfO_2/Au$

5.3 ETR an $Ti/TiO_2/Au$

5.3.1 Elektrodenpräparation

Die Präparation der Elektroden ist in Abb.60 schematisch dargestellt. Um reproduzierbare Bedingungen für die folgenden Messungen des Elektronentransfers zu schaffen, sind die Vorbehandlungen sehr umfangreich und gliedern sich in folgende Stufen:

- Chemische Vorbehandlung (Ätzen, Elektropolieren, lösen von Edelmetallresten in Königswasser, Ätzen)
- Oxidbildung (Potentiostatische Zweistufenpolarisation, s.Kap.4.1)
- Potentiodynamische Messung von 0 bis ε_p
- Galvanostatische Au-Abscheidung mit $i = 200\ \mu A/cm^2$
- Potentiodynamische Messung
- Potentiostatische Repassivierung für $t = 600$ s bei ε_p
- Potentiodynamische Messung von 0 bis ε_p in $HClO_4$
- Potentiodynamische Messung von 0 bis ε_p in 0.05 m Fe^{2+}/Fe^{3+}-Lösung

Die im folgenden dargestellten Strom/Spannungskurven wurden aus der Differenz der potentiodynamischen Messungen im Grund- und Redoxelektrolyten bestimmt.

Die oben beschriebene aufwendige Präparation verdeutlicht, daß die Herstellung reproduzierbarer Verhältnisse an der Elektrode schwierig ist. Ähnlich wie bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen ist die Streuung der physikalischen Eigenschaften groß. Besondere Sorgfalt wurde daher darauf verwendet, Meßreihen in kurzer Zeitspanne ohne Unterbrechung durchzuführen, damit keine Schichtveränderungen die Ergebnisse verfälschen konnten.

Bei Messungen der Schichtdickenabhängigkeit erfolgte die Untersuchung fortlaufend. Trotz sorgfältiger Vorbehandlung konnten die einzelnen Elektrodenbleche nur für maximal 10 Untersuchungen herangezogen werden, da sonst die Gefahr

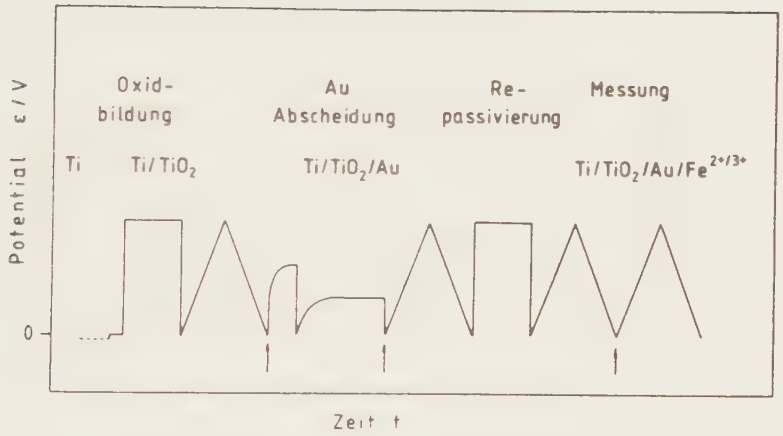

Abb.60: Potential ε / Zeit t-Schema der Präparation einer Ti/TiO_2/Au-Elektrode

bestand,durch verbleibendes Au auf der Oberfläche nach der Ätzung bei der nachfolgenden Oxidbildung, eine Dotierung der Schicht zu verursachen. Die Verwendung von unterschiedlichen Probenblechen der gleichen Charge und bei gleicher Behandlung führte trotzdem zu Abweichungen in den Meßergebnissen. Daher wurden die untersuchten Abhängigkeiten (z.B. Schichtdickenabhängigkeit) mehrfach vermessen. Die absoluten Stromdichten variieren dabei bis zu einer halben Zehnerpotenz; die relativen Änderungen bleiben jedoch erhalten.

5.3.2 Oxidschichtdickenabhängigkeit

Am System Ti/TiO_2/Au nehmen die Redoxstromdichten bei konstantem Potential gegenüber den Stromdichten am System Ti/TiO_2 zu. Abb.61a zeigt die experimentellen Strom/Span-

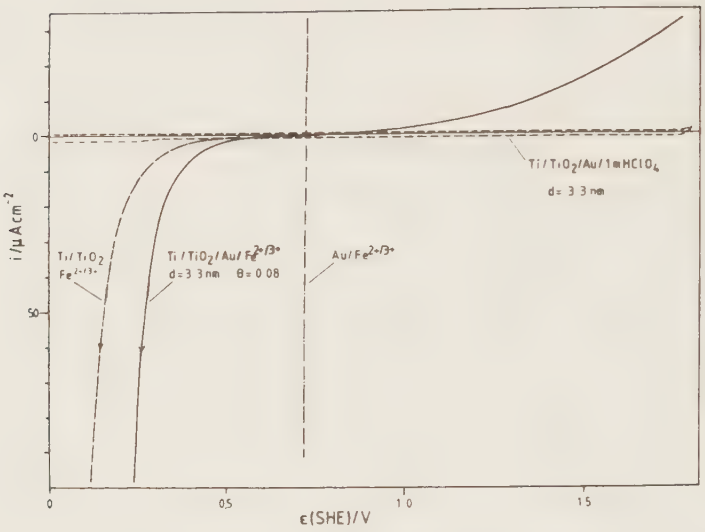

Abb.6la: Stromdichte i / Potential ε -Diagramm für verschiedene Systeme (dε/dt = 20 mV/s):
a) $Ti/TiO_2/Fe^{2+/3+}$ (---) b) $Ti/TiO_2/Au/Fe^{2+/3+}$ (——)
c) $Au/Fe^{2+/3+}$ (.—.—) sowie b) im Grundelektrolyten

nungskurven. Im redoxfreien Elektrolyten sind die Stromdichten nach der Repassivierung der beschichteten Elektroden vernachlässigbar klein ($i < 1\ \mu A/cm^2$).
Ein Vergleich der Meßkurven für das passive Titan mit und ohne Goldbeschichtung zeigt, daß die Stromdichten bei gleicher Überspannung bei Beschichtung deutlich zunehmen. Für den anodischen Teilstrom i_+ ist der katalytische Effekt größer als für i_- , da sich am passiven Titan die Stromdichten im Grund- und Redoxelektrolyten nicht unterscheiden ($i_+ \approx 0$).
In Abb.6lb ist das log i/ ε -Diagramm für die Schichtdickenabhängigkeit des kathodischen Stromes wiedergegeben.
Die Goldladung der galvanostatischen Abscheidung wurde mit $Q_{Au} = 70\ mC/cm^2$, was einem Bedeckungsgrad von $\Theta_B = 0.08$ ent-

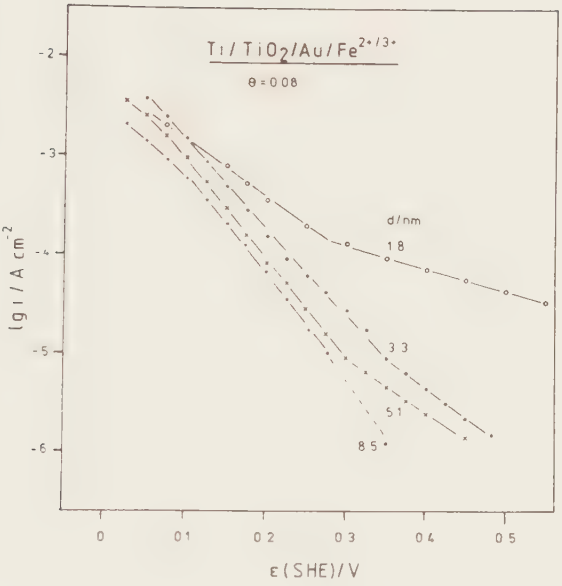

Abb.61b: Tafeldiagramm der Oxidschichtdickenabhängigkeit des kathodischen Redoxstromes (c = 0.05 m $Fe^{2+/3+}$) am System $Ti/TiO_2/Au$

spricht, konstant gehalten; die Oxidschichtdicke variiert dabei von 1.8 - 8.45 nm. Zur Herstellung der verschiedenen Oxidschichtdicken wurde jeweils das in 5.3.1 beschriebene Präparationsverfahren durchlaufen.
In Tabelle 12 sind die b-Faktoren, der kathodische Durchtrittsfaktor α_- und die, auf die Konzentration c = 1 mol/l umgerechneten, Austauschstromdichten i_{oo} angegeben.
Auffällig ist, daß man zwei Steigungsbereiche unterscheiden kann. Eine Diskussion der Ergebnisse findet sich in Kap.7.4.
In Abb. 62 sind die log i/ε -Kurven für den kathodischen und anodischen ETR wiedergegeben. Tabelle 11 zeigt ebenfalls die anodischen b-Faktoren, die Durchtrittsfaktoren und die Austauschstromdichten.

Im Vergleich zu den ebenfalls dargestellten Ergebnissen am

passiven Titan bleibt bei Metallbeschichtung die Diodencharakteristik erhalten. Die Stromdichten nehmen jedoch bei Bedeckung bei gleicher Überspannung stark zu. Gegenüber einer reinen Goldelektrode sind die Stromdichten jedoch sehr viel kleiner (gepunktete Kurve).

Schichtdicke d/nm	kath. ETR b_-	α_-	lg i_{oo}^*	anod. ETR b_-	α_+	lg i_{oo}
1.8	0.17	0.34	-5.43	0.5	0.12	-3.42
3.3	0.11	0.52	-7.53	0.52	0.11	-4.79
4.5				0.59	0.1	-5.53
5.1	0.1	0.58	-8.32	0.78	0.08	-6.72
8.45	0.1	0.58	-8.5	-	-	-

Tabelle 11 : ETR am System $Ti/TiO_2/Au$ (θ = 0.08) Oxidschichtdicke d, kathodischer (für $\varepsilon < 0.3V$) und anodischer (für $\varepsilon > 0.8V$) Durchtrittsfaktor $\alpha_\pm$, Standard-Austauschstromdichte i_{oo}, c = 0.05 m $Fe^{2+/3+}$)

Schichtdicke d/nm	kath. FTR b_-	α_-	lg i_{oo}	kath. ETR b'_-	α'_-	lg i_{oo}
1.8	0.17	0.34	-5.43	0.44	0.13	-3.7
3.3	0.11	0.52	-7.53	0.16	0.37	-6.37
5.1	0.1	0.58	-8.32	0.19	0.32	-6.32
8.45	0.1	0.58	-8.5	-	-	-

Tabelle 12 : Kathodischer ETR am System $Ti/TiO_2/Au$ (θ=0.08) (b_-, α_-, lg i bei Potentialen $\varepsilon < 0.3$ V, b'_-, α'_-, lg i bei Potentialen $\varepsilon > 0.3$ V c = 0.05 m $Fe^{2+/3+}$)

*Anmerkung: Die Standard-Austauschstromdichte i_{oo} wurde nach i_o/c berechnet.

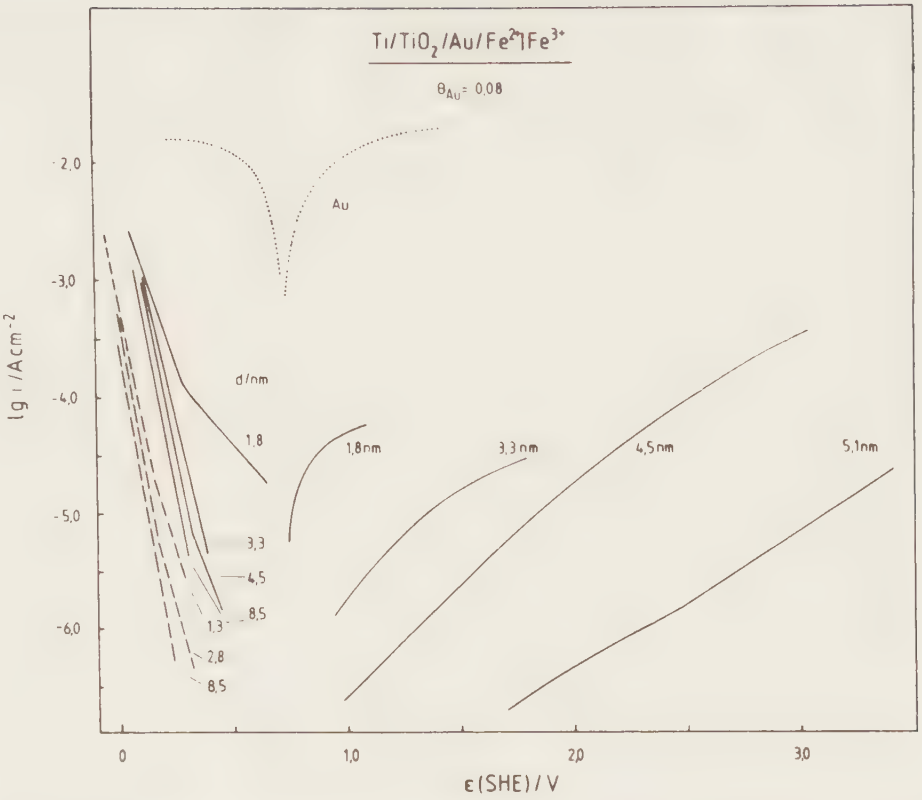

Abb.62: log i/ε-Diagramm der Schichtdickenabhängigkeit des Redoxstromes(0.05 m $Fe^{2+/3+}$) am System $Ti/TiO_2/Au$ (im Vergleich: an Ti/TiO_2(---), an Au (····))

5.3.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

Bei konstanter Oxidschichtdicke von d = 4,5 nm (ε_p = 3 V) wurde die Ladungsmenge des galvanostatisch abgeschiedenen Goldes variiert. Auf der zu Beginn gebildeten Oxidschicht erfolgte jeweils nach Durchlauf des Meßprogrammes für die Redoxmessungen eine weitere Au-Abscheidung.
Das Ergebnis der $\log i = f (Q_{Au} , \varepsilon)_{d,T,c}$ -Messungen ist in Abb. 63 dargestellt. Mit zunehmender Goldmenge, d.h. mit zunehmendem Bedeckungsgrad, werden die Strom/Spannungskurven denen einer Goldelektrode ähnlicher. Trotzdem bleibt der Strom auch bei großer Bedeckung ($\Theta \approx 0.5$) potentialabhängig. Die im Vergleich dazu wiedergegebene $\log i/\varepsilon$ - Kurve am reinen Au ist weitgehend potentialunabhängig und geht bei Überspannungen von $\eta > \pm 0.2$ V in einen Diffusionsgrenzstrom über.
In Tabelle 13 sind die b-Faktoren, der Durchtrittsfaktor α , die Austauschstromdichte i_o und der, aus der Au-Abscheidungladung berechnete, Bedeckungsgrad (Θ_B, s.Kap.4.3.3.2)wiedergegeben.
Die Austauschstromdichten werden dabei mit zunehmender Goldbedeckung größer. Der kathodische Durchtrittsfaktor nimmt mit zunehmender Goldmenge etwas ab (0.51 - 0.42), beträgt aber im Durchschnitt $\alpha_- = 0.47$, und ist damit in der gleichen Größe wie an einer reinen Metallelektrode. Die anodischen Durchtrittsfaktoren sind mit $\alpha_+ < 0.1$ sehr klein. Der Elektronentransfer bleibt auch bei der Zunahme des Bedeckungsgrades durch die Diodencharakteristik des TiO_2 bestimmt, d.h. große kathodische Ströme mit Durchtrittsfaktoren $\alpha_- \approx 0.5$ und kleine anodische Ströme ($\alpha_+ < 0.1$).

Q_{Au} mC/cm^2	Θ_B	kath.ETR b_-	α_-	lg i_o A/cm^2	anod.ETR b_+	α_+	lg i_o A/cm^2
0	-	0.1	0.57	-9.0	-	-	-
ad		0.12	0.51	-8.32	-	-	-
0.4	0.003	0.13	0.47	-7.53	-	-	-
2.4	0.01	0.15	0.4	-6.43	1.0	0.006	-4.58
122.4	0.12	0.12	0.49	-6.63	1.1	0.06	-4.95
322.4	0.23	0.14	0.42	-5.7	0.9	0.06	-4.68
1042.4	0.5	0.43	0.14	-2.68			

Tabelle 13: Goldladung Q_{Au} , Bedeckungsgrad Θ_B , kathodische und anodische b-Faktoren und Durchtrittsfaktoren $b_\pm, \alpha_\pm$ und Austauschstromdichten i_o für das System $Ti/TiO_2/Au/Fe^{2+}/Fe^{3+}$ in 1 m $HClO_4$ (d =4.5 nm); (ad = Elektrode für 100 s in $HAuCl_4$-Lösung (i= 0), Extrapolation der Austauschstromdichte aus dem jeweils größten linearen Kurvenbereich von Abb.63)

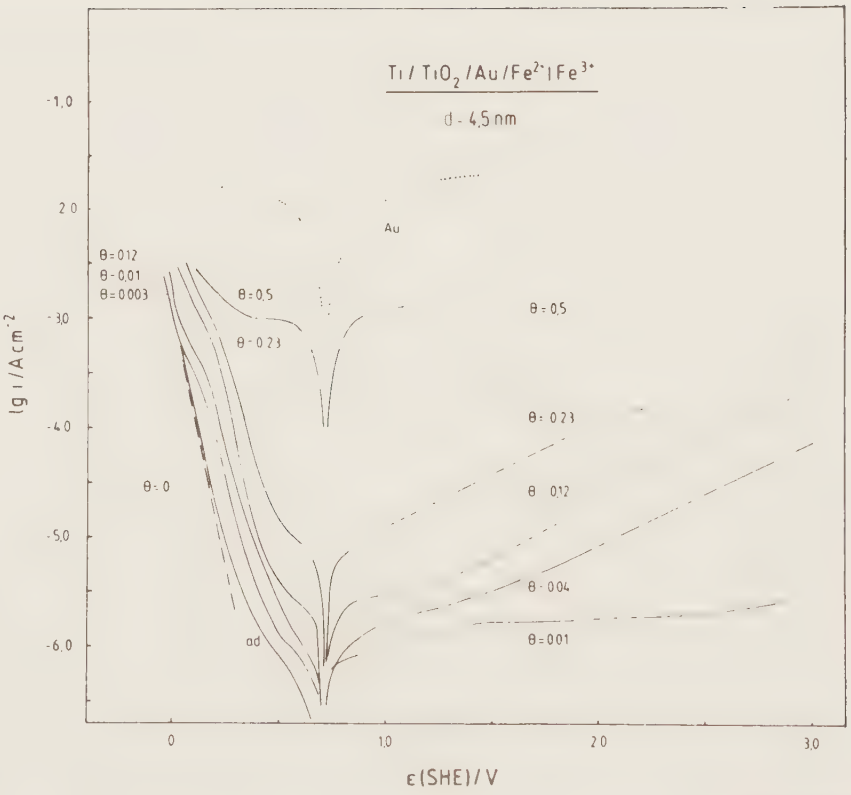

Abb.63: lg i/ε - Diagramm der Bedeckungsgradabhängigkeit (θ) des Redoxstromes ($Fe^{2+/3+}$) am System $Ti/TiO_2/Au$; (im Vergleich: an Au (···))

5.3.4 Konzentrationsabhängigkeit

Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit gibt Auskunft über den Potentialverlauf an der Phasengrenze Au/Elektrolyt. Es wurde die Änderung des Redoxstromes (Fe^{2+}/Fe^{3+}) mit der Konzentration und dem Potential ε (c= 0.05, 0.011, 0.0025 mol/l) für drei Oxidschichtdicken (d=3.3, 4.5, 5.8 nm) bei konstanter Goldbedeckung Θ = 0.08 aufgenommen.

$$i = f (\varepsilon , c , d)$$

Abb. 64 zeigt die Ergebnisse der Messungen an dem System Ti/TiO_2/Au/Elektr., Ti/TiO_2/Elektr. und Au/Elektr. im Vergleich. Wie es schon die Messung der Schichtdickenabhängigkeit gezeigt hat, ergibt sich eine Diodencharakteristik mit großen kathodischen Stromdichten und Durchtrittsfaktoren von $\alpha_- \approx 0.5$ sowie kleineren anodischen Stromdichten und Durchtrittsfaktoren von $\alpha_+ < 0.1$.
Die Konzentrationsabhängigkeit ist bei allen drei Oxidschichtdicken kleiner, als an der reinen Au-Elektrode. Für den kathodischen ETR wird eine Konzentrationsabhängigkeit jedoch nur bei sehr dünnen Oxidschichten (d < 3.3 nm) beobachtet. Bei dickeren Oxidschichten ist die Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigbar klein. Bei d = 4.5 nm tritt bei kleinen Stromdichten ($i_- = 10^{-5} - 10^{-6}$ A/cm^2) eine geringe Abhängigkeit auf; bei d = 5.8 nm ist keine Konzentrationsabhängigkeit mehr nachzuweisen.
In Tabelle 14 sind die Verhältnisse der Redoxstromdichten wiedergegeben. Die Stromdichten wurden jeweils bei dem höchsten gemessenen anodischen bzw. kathodischen Potential bestimmt.
Das Verhältnis der Redoxstromdichten sollte an einer Metallelektrode dem Verhältnis der Konzentrationen entsprechen:

$$i_{c_1} : i_{c_2} : i_{c_3} = c_1 : c_2 : c_3 \qquad (69)$$

System	Anod.Stromdichten* i_{c_1} : i_{c_2} : i_{c_3}			Kath.Stromdichten* i_{c_1} : i_{c_2} : i_{c_3}		
Konzentration	20	4.4	1	20	4.4	1
Au/Redox	20.1	4.4	1	21.5	4.3	1
$Ti/TiO_2/Au$						
d=3.3nm	12.9	3.6	1	3.5	2.2	1
d=4.5 nm	7.6	3.5	1	2	1.4	1*
d=5.8 nm	6.3	5	1	1	1	1

Tabelle 14: Verhältnis der anodischen und kathodischen Redoxstromdichten (Fe^{2+}/Fe^{3+}) bei Variation der Redoxkonzentration; (* nur bei ε=0.3-0.5 V) (c_3=0.0025, c_2=0.011, c_1=0.05 mol/l)

Für die anodischen Stromdichten wird die Konzentrationsabhängigkeit mit zunehmender Oxidschichtdicke kleiner. Eine Vergleichsmessung bei konstanter $c(SO_4^{2+})$-Anionenkonzentration ergab die gleiche Konzentrationsabhängigkeit, so daß eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch eine variable Sulfationenkonzentration, die bei der Herstellung der vermessenen Verdünnungsreihe entsteht, ausgeschlossen werden kann.

*Anmerkung: Die Stromdichten wurden jeweils bei den höchsten bew. niedrigsten gemessenen anodischen bzw. kathodischen Potentialen bestimmt (s.Abb.64).

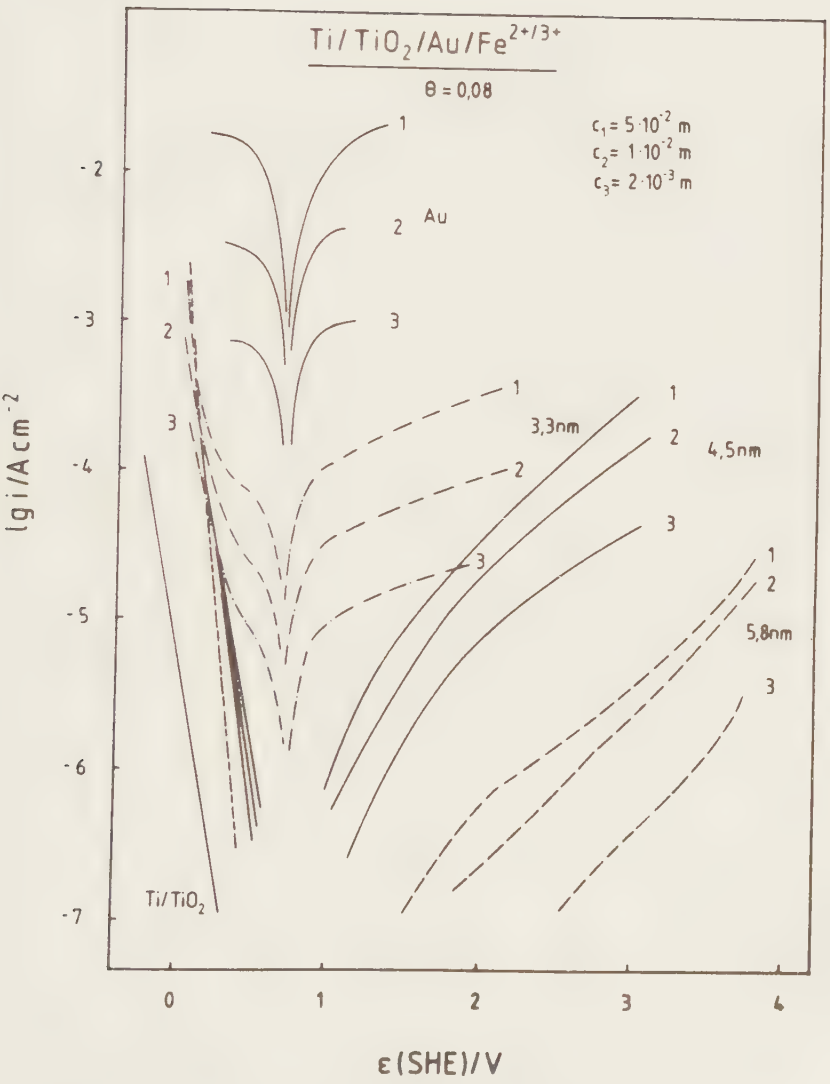

Abb.64: lg i/ε - Diagramm der Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit des Redoxstromes ($Fe^{2+/3+}$) am System $Ti/TiO_2/Au$; (im Vergleich an Au (———))

5.3.5 Temperaturabhängigkeit

Der Redoxstrom wurde bei konstanter Oxidschichtdicke (d=4.5nm) Redoxionenkonzentration (c=0.05 mol/l Fe^{2+}/Fe^{3+}), Goldbedeckungsgrad (Θ = 0.08) und pH-Wert (1 m $HClO_4$) bei drei Temperaturen (T =26, 47, 65°C) untersucht.

$$i = f (\varepsilon , T)_{d, c, \Theta, pH}$$

Um eine Veränderung der Oxidschicht während der Messung auszuschließen, wurde diese bei T = 70°C gebildet, und die nachfolgenden Redoxmessungen bei niedrigerer Temperatur durchgeführt.
Abb. 65 zeigt den typischen asymmetrischen Strom/Spannungsverlauf ($\alpha_- > \alpha_+$).Nach Tabelle 15 wird bei kathodischen Stromdichten die Aktivierungsenergie mit größerer Überspannung kleiner; anodisch ist die Temperaturabhängigkeit im Potentialbereich zwischen $\varepsilon \stackrel{i}{=}$ 1.2 V und 2.2 V gering. Eine Auswertung und die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgt in Kap. 7.4.5 .

T	Kath. ETR			Anod. ETR		
°C	b_-	α_-	lg i_{oo}	b_+	α_+	lg i_{oo}
26	0.12	0.5	-5.82	0.65	0.1	-5.44
47	0.134	0.44	-4.95	0.61	0.1	-5.49
65	0.14	0.42	-4.61	0.6	0.1	-5.45

Tabelle 15: Temperaturabhängigkeit des ETR am System $Ti/TiO_2/Au/Fe^{2+}/Fe^{3+}$;
(b_-,b_+ kath.bzw.anod.b-Faktor, α_-, α_+ kath. bzw. anod. Durchtrittsfaktor, Austauschstromdichte i_{oo})

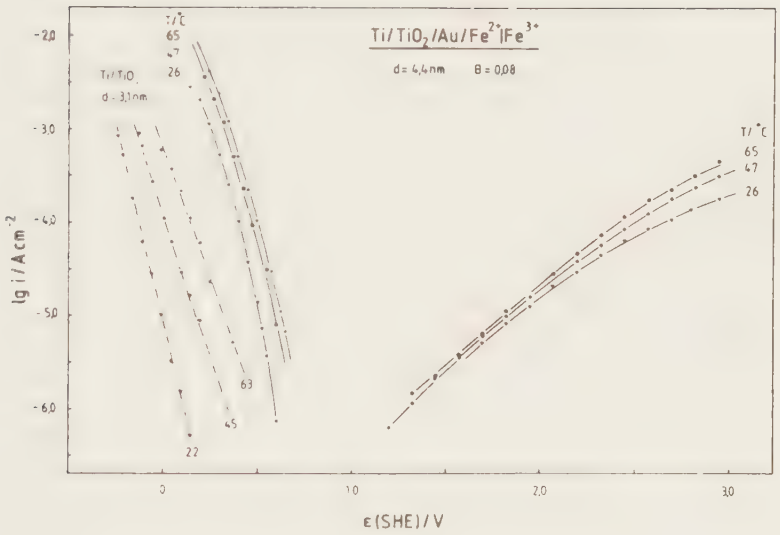

Abb.65: Temperaturabhängigkeit des Redoxstromes (0.05 m $Fe^{2+/3+}$) im log i/ε -Diagramm für das System Ti/TiO_2/Au und Ti/TiO_2 in 1 m $HClO_4$

6.METALLBEDECKUNG

Die experimentellen Ergebnisse, sowie die nach den verschiedenen Modellen betimmten Bedeckungsgrade an den metallbeschichteten passiven Hafnium- und Titanelektroden sind bereits in Kap.3.6 und 4.3 dargestellt worden.
Dabei wurde der Bedeckungsgrad nach vier Modellen bestimmt:

1.Vergleich der Goldreduktionsladung am beschichteten System (z.B. $Ti/TiO_2/Au$) mit einer reinen Au-Elektrode - Θ_{Red}
2.Berechnung des Bedeckungsgrades aus Kapazitätsdaten - Θ_c
3.Berechnung aus der mikroskopisch bestimmten Keimzahl K und der abgeschiedenen Goldladung - Θ_B
4.Quantitative Analyse mit XPS-Messungen - Θ_v

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Am System $Hf/HfO_2/Au$ sind die Keimzahlen wegen der dickeren und stärker isolierenden Oxidschicht (die den Elektronenaustausch bei der Metallabscheidung stark vermindert) kleiner als am System $Ti/TiO_2/Au$.
Die nach den verschiedenen Modellen bestimmten Bedeckungsgrade unterscheiden sich.
Θ_{Red} und Θ_c hängen direkt von der Zahl der aktiven Zentren ($a < 1$) und der Rauhigkeit ($r > 1$) nach Gl. (70) ab.

$$\Theta_{Red} = \frac{\Theta_{Red,Exp}}{r \cdot a} \qquad \Theta_c = \frac{\Theta_{c,Exp}}{r \cdot a} \qquad (70)$$

Nicht alle Zentren werden aktiv sein und bei der Oxidation/Reduktion bzw. der Kapazitätsmessung erfaßt werden. Die Θ_c -Werte sind darüberhinaus wegen der experimentellen Meßgenauigkeit nur begrenzt zu verwenden.
Aus dem Vergleich der diffusionskontrollierten Redoxströme an einer reinen Au-Elektrode und der beschichteten Elektrode (z.B. $Hf/HfO_2/Au$) kann eine Abschätzung der aktiven Oberfläche (Θ_d) vorgenommen werden. Wie in Kap.5.2.2 für

$Hf/HfO_2/Au$ gezeigt, ist Θ_d = 0.0005 sehr viel kleiner als Θ_B = 0.08, d.h., es sind nur ca. 1% der Zentren elektrochemisch aktiv.
Die aus den REM-Aufnahmen bestimmten Θ_B -Werte zeigen erwartungsgemäß den größten Wert, da dabei alle, auch auf elektrochemischem Wege nicht erfaßbaren Oberflächenkeime, berücksichtigt werden.
Die Θ_v -Werte sind am niedrigsten. Ursache kann in dem Transport der Elektroden aus dem Elektrolyten in den Vakuumrezipienten und einem dabei auftretenden Materialverlust der nicht festhaftenden Metallkeime liegen. Die dendritenartig aufgefächerte Metallkeimoberfläche, an der im Elektrolyten ein Elektronenaustausch möglich ist, kann bei der Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung durch Abschattungseffekte verkleinert werden.
Zur weiteren Auswertung, z.B. der ETR-Messungen, wurden die aus den REM-Aufnahmen bestimmten Θ_B -Werte herangezogen, da dabei alle Oberflächenzentren berücksichtigt werden. Oberflächenkeime, die nicht durch Kapazitäts-oder Reduktionsmessungen erfaßt werden,können beim Elektronentransfer als Oberflächenzentren den ETR mit beeinflussen.

System	Q_{Au} C/cm^2	Q_{Red} C/cm^2	K cm^{-2}	Θ_{Red}	Θ_c	Θ_B	Θ_v
$Ti/TiO_2/Au$ d=3.8nm(1)	0.3	$9\cdot10^{-5}$	$1.6\ 10^6$	0.07	0.19	0.22	0.03
$Hf/HfO_2/Au$ d=6.9nm(2)	0.27	$6\cdot10^{-5}$	$3.3\cdot10^5$	0.05	0.05	0.12	0.03

Tabelle 16: Vergleich von Au-Bedeckungsgraden Θ;
(Θ_{Red} = Goldoxidreduktionslad.; Θ_c = aus Kapazitätsm.; Θ_B = aus REM-Aufnahmen; Θ_v = aus XPS-Messungen ; (1) galvanostatische bzw. (2) potentiostatische Au-Abscheidung ; Q_{Au} = Goldabscheidungsladung, Q_{Red}= Reduktionsladung)

7. ELEKTRONENTRANSFERREAKTIONEN

7.1 Grundlagen

Die untersuchten Systeme Metall I /Oxid/ Elektrolyt und Metall I /Oxid/ Metall II/Elektrolyt (MeI = Ti, Hf ; MeII = Au) können als Diodenstrukturen verstanden werden.
Bei Oxidschichtdicken von 1 - 10 nm und einem untersuchten Potentialbereich von 0 - 3.0 V (SHE) treten im Oxid sehr hohe Feldstärken von $\bar{E} > 10^6$ V/cm auf.
Unter der Voraussetzung, daß der Ionentransport gegenüber dem Elektronentransfer ($i_{ITR} < i_{ETR}$) klein ist (was nach erfolgter Oxidschichtbildung und sehr kleinen quasistationären Korrosionsstromdichten von $i < 0.1\ \mu A/cm^2$ der Fall ist), muß ein Modell der Elektronenleitung bei hohen Feldstärken zur Deutung der ETR herangezogen werden.

7.1.1 Modelle der elektronischen Leitfähigkeit

Im folgenden sollen einige Modelle der elektronischen Leitfähigkeit bei hoher Feldstärke diskutiert werden /9,102,103/. Dabei bleiben die Unterschiede zwischen dem Deckmetall (Au) und einem Redoxelektrolyten vorerst genauso unberücksichtigt, wie die halbleitenden Eigenschaften der TiO_2-Deckschicht und das isolierende Verhalten des HfO_2.
Der Austausch von Elektronen von Mel zu Me2 ist abhängig von der Aktivierungsenergie (E_a), der Filmdicke, der relativen Lage der Ferminiveaus der Metalle und der Änderung der E_a durch das Anliegen eines hohen elektrischen Feldes (s.Abb.66).
Grundsätzlich muß zwischen Randeffekten (Mel/Oxid) und Volumeneffekten (in der Oxidschicht) unterschieden werden, die die Strom/Spannungscharakteristik bestimmen.
Randeffekte : - Feldemission (n.Fowler-Nordheim)
- Schottky-Emission

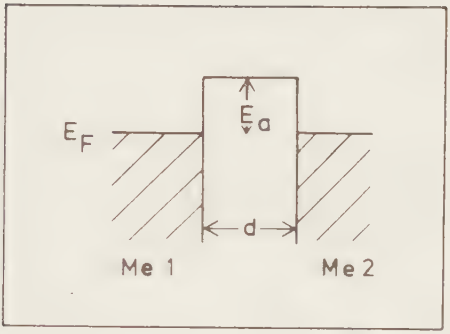

Abb.66: Modell einer einfachen Diode (Metall 1/Oxid/Metall 2)

Volumeneffekte: - Poole-Frenkel (interner Schottky-Effekt)
- Raumladungsbegrenzung (SCLC = Space Charge Limited Current)

Häufig liegt jedoch eine Kombination der verschiedenen Leitfähigkeitsmechanismen vor. In Abb. 67 sind die verschiedenen Elektronentransfermöglichkeiten stark vereinfacht dargestellt.

D i r e k t e s T u n n e l n (1) ist auf sehr dünne Oxidschichten begrenzt. Wie Schultze /104/ unter der Annahme einer Rechteckpotentialschwelle nach Simmons /105/ zeigen konnte, fällt die Tunnelwahrscheinlichkeit (Schichtdicke d=1.5nm) bereits bei kleinen Tunnelstecken auf 10^{-6} ab (ΔE_a = leV).

Die S c h o t t k y - E m i s s i o n (2) unterscheidet sich von der thermischen Emission, die durch die Boltzmannverteilung kontrolliert wird, dadurch, daß die Aktivierungsenergie E_a bei Feldstärken $\bar{E} > 10^3$ V/cm um ΔE_a herabgesetzt wird /106/. Nach Gl. (71) ist die Stromdichte eine Funktion aus der Wurzel der Feldstärke $\bar{E}$.

$$i \sim A\, T^2 \exp\left(\frac{\beta \bar{E}^{1/2}}{k\, T} - \frac{\Delta E_a}{kT}\right) \qquad (71)$$

(A = Richardson-Konstante)

Bei der F e l d e m i s s i o n nach Fowler-Nordheim /107/, die bei Feldstärken $\bar{E} > 10^7$ V/cm bevorzugt auftritt, handelt es sich um einen Tunnelprozeß durch die Energiebarriere /108/. Gl. (72) gibt die Abhängigkeit der Stromdichte von der Feldstärke wieder.

$$i \sim \bar{E}^2 \cdot \exp\left(-\frac{k}{\bar{E}}\right) \qquad (72)$$

Der P o o l e - F r e n k e l Effekt (4) wird auch als interner Schottky-Effekt bezeichnet. Es erfolgt die thermische Aktivierung von Elektronen aus Haftstellen im Oxid. Dabei wird die energetische Lage der Haftstellen E_H durch die Wirkung des Feldes herabgesetzt. Nach Gl. (73) folgt für den Zusammenhang $i/\bar{E}$:

$$i \sim \bar{E} \cdot \exp\left(\frac{\beta \bar{E}^{1/2}}{kT} - \frac{E_H}{kT}\right) \qquad (73)$$

Das Auftreten einer Raumladung und deren Kontrolle der Stromdichte (S C L C) (5) kann verschiedene Ursachen haben. Findet bei hohen Feldstärken eine Injektion von Ladungsträgern vom Metall in das Oxid statt, und ist die Diffusion der Ladungsträger langsam gegenüber der Migration, so kann sich eine Raumladung ausbilden. Im einfachen Fall eines haftstellenfreien Isolators gilt das Child´sche Gesetz:

$$i \sim \frac{\bar{E}^2}{d} \qquad (74)$$

Handelt es sich um einen Halbleiter (n-Hl.), so kommt es zur Ausbildung einer Raumladungsrandschicht, die je nach Work function (Elektronenaustrittsarbeit) des Oxidfilms eine Anreicherungs- oder Verarmungsrandschicht an den Phasengrenzen bildet.

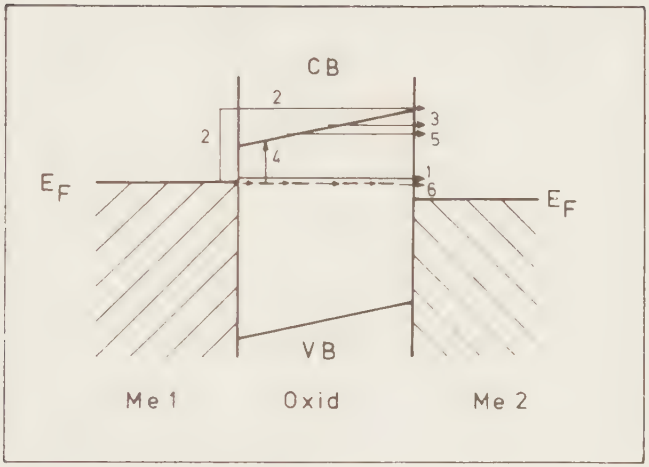

Abb.67: Modelle des Elektronentransfers an einer Diode
1. Direktes Tunneln 2. Schottky-Emission
3. Feldemission nach Fowler-Nordheim
4. Poole-Frenkel Mechanismus
5. SCLC 6. Resonanztunneln über Zwischenterme
(Energie der Elektronen gegen den Abstand, E_F = Fermienergie, CB = Leitungsband, VB = Valenzband)

R e s o n a n z t u n n e l n /109/(6) über elektronische Zwischenzustände ist eine weitere Möglichkeit des Elektronenaustausches.

Im Rahmen von elektrochemischen Untersuchungen liegen erst wenige Ergebnisse über den Elektronentransfer an Elektroden mit Diodenstruktur vor. Neben den Untersuchungen von Gerischer et.al./85,100,110/ an ZnO und CdS wird in der Literatur über die Bildung von metallbeschichteten Elektroden durch fotoinduzierte Abscheidung berichtet /83,97,99/.

Bedingt durch die zunehmende Bedeutung der Phasengrenze Metall/Metalloxid in der Halbleitertechnologie (z.B. MOS) und der Dielektrika für Kondensatoren liegen zahlreiche Festkörperuntersuchungen vor.
Dabei erfolgte die Untersuchung der Strom/Spannungscharakteristik und der Energiebarriere z.B. von
$Al/Al_2O_3/Me$ /111,112,113,114,115,116,117,118,119,120/
$Ta/Ta_2O_5/Me$ /29,8,107,121,122/
$Ti/TiO_2/Me$ /84,123,124,125/
Ni/NiO/Ni /126/, $Si/SiO_2/Al$ /127/ und anderer /128,129/.
Die Ergebnisse sind häufig sehr widersprüchlich. An dem gleichen System werden dabei von den verschiedenen Autoren unterschiedliche Leitfähigkeitsmodelle zur Interpretation herangezogen /103/.
Eine genaue Diskussion im Hinblick auf die untersuchten Systeme $Hf/HfO_2/Au$ und $Ti/TiO_2/Au$ erfolgt in den Kap. 7.2-5.

7.1.2 Gurney-Gerischer-Theorie

Zur Deutung des Elektronentransfers an elektrochemischen Systemen wurden von Gurney /130/, Marcus /131/, Hush,Levich /132/ (Me/Elektrolyt) und Dogonadze /133/, Gerischer/134, 135,136/ (Me/Halbleiter/Elektrolyt) verschiedene Theorien entwickelt. Eine Zusammenfassung und Diskussion der verschiedenen Modelle findet sich bei Yeager/137/, Kohl/138/,Memming /139/ und Gerischer/140/. Wir wollen uns hier auf eine kurze Wiedergabe der wichtigsten Komponenten der Gerischer-Theorie beschränken, da damit die halbleitenden Eigenschaften der Oxidfilme besonders gut berücksichtigt werden können/141/.

Der Gesamtstrom für einen anodischen Elektronentransfer ($i_+ > i_-$) setzt sich nach Gl. (75) zusammen aus

$$i_+ = e \int D_u^M \; D_b^L \; \nu \, dE \qquad (75)$$

der Verteilungsfunktion der unbesetzten Terme im Metall, D_u^M, der besetzten Terme im Elektrolyten, D_B^L, und dem Frequenzfaktor $\nu \sim W_T$, der proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit ist.
Die Verteilungsfunktion im Metall ergibt sich aus dem Produkt der Termdichte D^M mit der Fermi-Funktion f,

$$D_u^M = D^M \cdot f(E_F^M - E) = \frac{1}{1 + \{\exp\{(E_F^M - E)/kT\}} \; D^M \qquad (76)$$

wobei E_F^M die Fermi-Energie im Metall bedeutet.
Die solvatisierten Ionen im Elektrolyten werden auf Grund der thermischen Bewegung einer Energieverteilung unterliegen. Die Energieterme der reduzierten Komponente (z.B.Fe^{2+}) werden bei niedrigeren Energien liegen als die der oxidierten Komponente (Fe^{3+}). Nach Gerischer /134-36/ ist dabei das elektrochemische Gleichgewichtspotential ε_o gleich der Fermi-Energie des Elektrolyten ($E_{F,E}$)

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{Red}} \equiv E_{F,E} \qquad (77)$$

Unter der vereinfachten Annahme der Gauß´schen Verteilung der Energieterme und des Modelles des harmonischen Oszillators mit dem Grundterm E_r und der Solvensreorganisationsenergie $\lambda = E_F - E_r$ gilt:

$$D_b^L = k \cdot c \cdot \exp -\left[\frac{(E - E_r)^2}{4 \lambda k T}\right] \qquad (78)$$

Der Übergang der Elektronen wird nach dem Frank-Condon Prinzip als schnell gegenüber der Oszillation angesehen.
Die Tunnelwahrscheinlichkeit W_T bei einer Rechteckpotentialschwelle ergibt sich nach Vetter,Schultze/142/

$$W_T = W_T^\circ \cdot \exp\left(-\frac{4\pi\, d_T}{h}\sqrt{2m^* \cdot \Delta E_b}\right) \qquad (79)$$

mit d_T Tunnelstrecke , ΔE_b Energiebarriere und W_T° einer Konstanten ($W_T^\circ \approx$ 1-4).

Der Einfluß von Deckschichten mit halbleitenden oder ausschließlich isolierenden Eigenschaften macht sich bemerkbar bei der Form der Energiebarriere und der Tunnelstrecke, wie es Stimming,Schultze/141/ für das passive Eisen zeigen konnten.
Für ein isolierendes Oxid gilt nach Schultze /142/ für eine Energiebarriere bei direkten Tunnelprozessen am Fermi-Niveau:

$$\Delta E_b = \Delta E_b^o + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{Fb}}{2} e \qquad (80)$$

wobei der lineare Potentialabfall im Isolator durch eine Rechteckschwelle angenähert wird (s.Abb.68). Bei halbleitenden Deckschichten muß nach Memming, Möllers der nichtlineare Potentialabfall berücksichtigt werden /141 ,76/.

$$W_T(E) = W_T^o(E) \exp\left\{ - \frac{16\pi}{3h} \left(\frac{m^* D\, DK}{e\, N_D} \right)^{1/2} \Delta E_b^{o'} \left[(e\Delta\varphi_{ox})^{1/2} - (E - E_c^b)^{1/2} \right] \right\} \qquad (81)$$

Dabei sind DK bzw. D die Dielektrizitätskonstanten des Oxides bzw. des Vakuums, N_D die Ladungsträgerkonzentration, $\Delta E^{o'} = E_c^s - E$ die Energiedifferenz zwischen der Leitungsbandkante E_c^s und der Energie der Elektronen, $\Delta\varphi_{ox}$ die Bandverbiegung und $E - E_c^b$ die Energiedifferenz relativ zum Energieniveau E_c^b im Halbleiterinneren.

Vorausgesetzt wird bei dem Tunnelübergang der Elektronen, daß dieser elastisch, d.h. bei konstanter Energie, erfolgt und keine Erzeugung oder Verbrauch von Phononen beteiligt sind. In Abb. 68 sind die verschiedenen Beziehungen für einen n-Halbleiter vereinfacht dargestellt worden. Die Verknüpfung der Energieskala mit dem elektrochemischen Bezugssystem der Standardwasserstoffelektrode (SHE) erfolgt nach Gomer /143/ über einen Wert von $\varepsilon_{H^+/H_2} = 4.73$ V gegenüber dem Vakuum. Bleibt das Potential bzw. die Energie der Leitungsbandkante

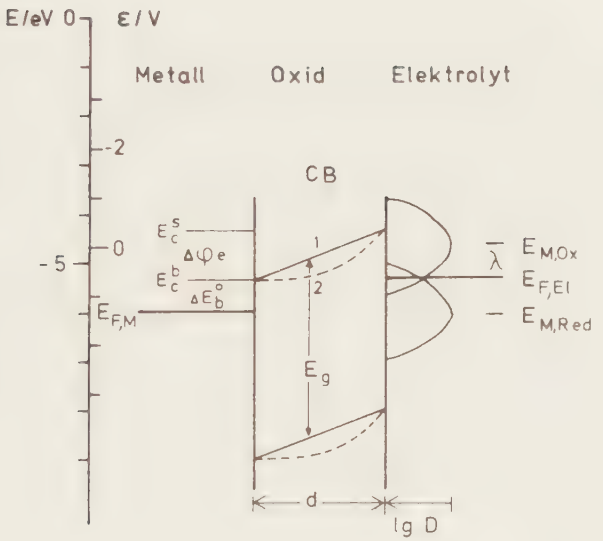

Abb.68: Bandschema für den Elektronentransfer
Energie der Elektronen (in der Vakuumskala und der elektrochemischen Energieskala) gegen den Abstand ($E_{F,M}$ /$E_{F,El}$ = Ferminiveau des Metalles und des Elektrolyten, $\Delta E_{b_b}^{o}$ = E_c^b - E_F Abstand zwischen der Leitungsbandkante E_c^b und der Fermienergie, $\Delta\varphi_{ox}$e = Potentialabfall im Oxid (Index 1,2 linear bzw. nach Gl.81) , E_g = Bandabstand , E_c^s = Energie des Leitungsbandes elektrolytseitig, λ = Solvensreorganisationsenergie, $E_{M,Ox,Red}$ = Energiemaximum der Verteilungsfunktion D des Elektrolyten, d = Oxiddicke)

E_c^s bei einer Potentialänderung konstant (eine sinnvolle Annahme, da der Potentialsprung in der Helmholtzschicht an der Oxidelektrode nur vom pH-Wert abhängt), so verändert sich die relative energetische Lage der Elektronen im Metall gegenüber dem Elektrolyten.

Nach dem oben skizzierten Modell sind bereits zahlreiche Messungen an Halbleitereinkristallen /144/ und halbleitenden Passivschichten /7,141,142/ mit Erfolg diskutiert worden. Die Modellvorstellung geht meist davon aus, daß der Übergang der Elektronen durch das Tunneln durch die Energiebarriere der Deckschicht bestimmt wird.
Ein parallel stattfindender Elektronentransfer nach einem anderen Leitfähigkeitsmechanismus (z.B. Resonanztunneln) oder aber Inhomogenitäten in der Deckschicht können zu einer Veränderung der erwarteten Strom/Spannungscharakteristik führen.

7.2 ETR AN PASSIVEM HAFNIUM UND AN $Hf/HfO_2/Au$

7.2.1 Modell der Passivschicht

Eine genauere Untersuchung des Elektronentransfers am passiven Hafnium setzt die Kenntnis der Bandstruktur voraus.

Die Kapazitätsmessungen zeigen, daß die Passivschicht des Hafniums sich als Isolator verstehen läßt. Die Kapazität bleibt bis -1.0 V konstant, die Bildung einer Raumladungsrandschicht konnte nicht gemessen werden. Fotoelektrochemische Messungen /4/ ergeben einen großen Bandabstand von E_g = 5.1 eV, wie man es für einen Isolator erwartet. Der Wert für den Bandabstand ist im Vergleich zu Ergebnissen aus Reflexionsmessungen am massiven HfO_2 /145/ mit E_g =5.5 eV in einer sinnvollen Größenordnung.
Im Vergleich zu Abschätzungen aus der Änderung des Bandabstandes mit der Freien Standardbildungsenthalpie von Mohr /146/ und Schultze, Mohr /147/ ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung.
Das Flachbandpotential ε_{Fb} kann aus der experimentellen Korrelation mit dem Standardbildungspotential des Oxides abgeleitet werden. Es sollte unter dem Flachbandpotential des ZrO_2 (ε_{Fb} = -0.82 V /61/) liegen, so daß wir für ε_{Fb} (HfO_2) < -0.8 V annehmen.
Der Abstand des Ferminiveaus im Metall zur Leitungsbandkante des Oxides ($E_F - E_c^b$) sollte größer sein als

$$\Delta E_c^o = E_c^b - E_F > 0.3 \text{ eV}, \qquad (82)$$

da am passiven Hafnium erst ab ε = -1.0V eine kathodische H_2-Entwicklung beobachtet wird.

7.2.2 ETR an Hf/HfO_2

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:
Anodische Prozesse, wie die Fe^{2+}-Oxidation, die Ce^{3+}-Oxidation und die O_2-Entwicklung konnten nicht von den stationären Stromdichten in redoxfreiem Elektrolyten unterschieden werden, d.h. $i < \mu A/cm^2$. Kathodisch sperrt das passive Hafnium für die Fe^{3+}-und O_2-Reduktion. Erst bei großen Überspannungen sind die Cu^{2+}-und $AuCl_4^-$ -Reduktion und die H_2-Entwicklung möglich. Direkte Tunnelprozesse sind, wegen der auch nach dem Abätzen dicken Oxidschicht (d_o = 4.1 nm), nicht möglich (s.Abb.69a). Prozesse über das Leitungsband sollten erst in der Nähe des Flachbandpotentials von $\varepsilon_{Fb} < -0.8$ V möglich sein. Bei höheren Potentialen ist die Tunnelstrecke durch das Oxid zu groß, so daß ein Elektronenaustausch ebenfalls nicht möglich ist. Prozesse, die nach einem Outer-sphere-Mechanismus ablaufen, sind danach nicht möglich und sind auch nicht gemessen worden.

Wie die Metallabscheidung zeigt, ist ein kathodischer ETR nicht an der homogenen Oxidschicht, sondern lediglich an Inhomogenitäten, wie Risse (flaws) in der Schicht, möglich, da hier die Tunnelstrecken von d auf d_{fl} verkürzt sind.Wie die Oxidation und Reduktion des auf der Hf/HfO_2 -Elektrode abgeschiedenen Goldes zeigt, überbrücken einige Metallkeime kurzschlußartig die Oxidschicht.
Im Fall der Cu-Abscheidung erklärt dieses den autokatalytischen Verlauf der Reaktion. Die H_2-Entwicklung, die ebenfalls mit der Zeit zunimmt, wird durch Wasserstoffblasenbildung in den Oxidrissen, was zu einer Aufweitung der Risse führen kann, ebenfalls autokatalytisch beschleunigt.

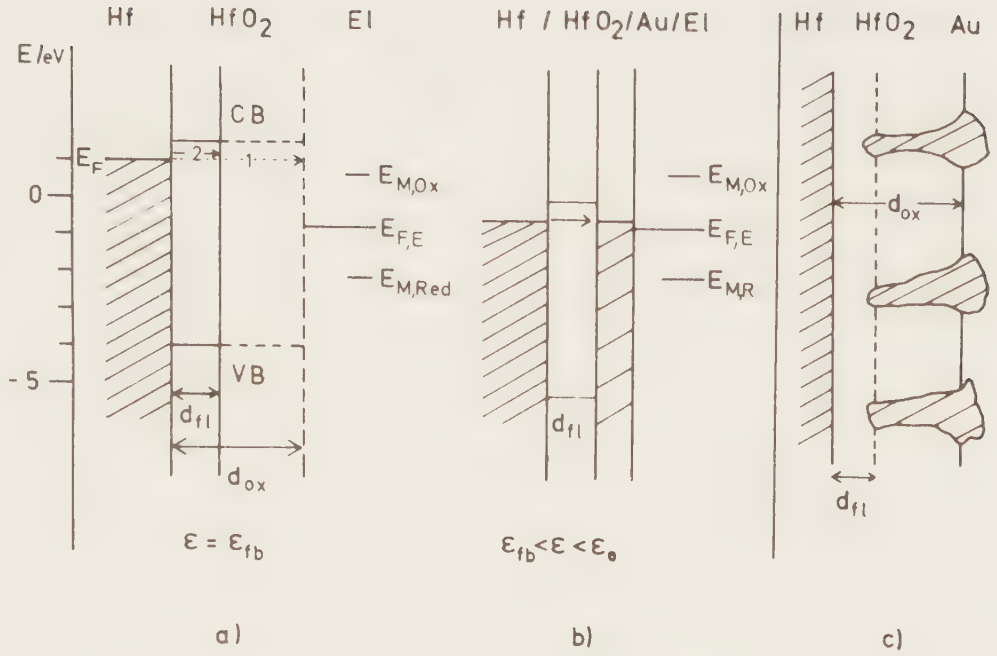

Abb.69: Bandmodell des Elektronentransfers am System Hf/HfO_2(a) und $Hf/HfO_2/Au$(b); (d_{ox} = Oxidschichtdicke, d_{fl} = Dicke der Restoxidschicht); Schnitt durch die Elektrode (c)

7.2.3 ETR an $Hf/HfO_2/Au$

Wie die Autokatalyse der Cu-Abscheidung zeigt, ist der Elektronenaustausch an den Metallkeimen begünstigt. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen an den goldbeschichteten passiven Hafniumelektroden lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Stromdichten sind unabhängig vom Gleichgewichtspotential der untersuchten Redoxsysteme diffusionskontrolliert; d.h., der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist nicht der Elektronentransfer durch das Oxid sondern vom Metall zum Elektrolyten, der bei hohen Stromdichten diffusionskontrolliert ist.
- Die Stromdichte nimmt mit dem Bedeckungsgrad Θ zu.
- Die Stromdichte nimmt linear mit der Redoxkonzentration zu. Der Potentialabfall an der Elektrode erfolgt daher überwiegend an der Phasengrenze Gold/Elektrolyt.
- Die Aktivierungsenergie ist mit $E_a = 0.1$ eV sehr klein und in der Größe der Aktivierungsenergie für einen diffusionskontrollierten Prozeß an einer reinen Metallelektrode.
- Die Zahl der aktiven Metallzentren ist kleiner als die Zahl der Goldkristallite.

Aus den Ergebnissen des ETR am passiven Hf und aus den Messungen am metallbeschichteten Hf/HfO_2 ergibt sich folgendes Bild:

Der Elektronenaustausch erfolgt ausschließlich über die Metallzentren, die kurzschlußartig das Oxid überbrücken.

Damit ergibt sich eine Strom/Spannungscharakteristik einer Metallelektrode. Bei Bedeckungsgraden $\Theta < 1$ sind die gemessenen Stromdichten kleiner als an einer Metallelektrode, da die elektrochemisch aktive Oberfläche kleiner ist.

Abb. 69b zeigt ein Energie/Abstandsdiagramm für den ETR am System $Hf/HfO_2/Au$. Die Goldkeime haben entweder direkten Kontakt zum Hf, oder werden aber durch eine Oxidschichtdicke d_{fl} isoliert, durch die direktes Tunneln möglich ist. Damit sind die Phasen $Hf/HfO_2/Au$ weitgehend im elektronischen Gleichgewicht; der geschwindigkeitsbestimmende Potentialabfall ist zwischen Au und dem Elektrolyten.

7.3 ETR AM PASSIVEN TITAN

7.3.1 Literatur

Untersuchungen zum Elektronentransfer an Titanelektroden liegen bereits vor. Dabei wurden elektrochemische Messungen an TiO_2-Einkristallen /64,65,82,148,149/ bevorzugt durchgeführt. Durch anodische Oxidation erzeugte Passivschichtelektroden ergaben bei einigen Abweichungen weitgehend ähnliche Ergebnisse /7,50,55,62,84,149,150,151/. Ergebnisse aus Festkörpermessungen sowohl an Einkristallen als auch an Passivschichten liegen ebenfalls vor /80/.
Der Elektronentransfer hängt, wie in Kap.7.1 dargestellt, von der Oxidschichtdicke d , der Donatorenkonzentration N_D , der relativen Lage des Redoxsystems zur Leitungsbandkante ($E_c^S - E_{F,Red.}$), der Konzentration c , der Temperatur T und dem pH-Wert ab.

$$i = f\ (\varepsilon, d, N_D, c, T, \varepsilon_0, pH)$$

Für alle Abhängigkeiten liegen zur Zeit experimentelle Daten vor. Die eigenen Messungen dienten der Vervollständigung bisher nicht ausreichend untersuchter Variablen, wie der Konzentrations-, der Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit . Zugleich waren die Ergebnisse für einen direkten Vergleich mit den metallbedeckten Elektroden notwendig.Trotz der Fülle des experimentellen Materials werden von den verschiedenen Autoren zur Deutung des ETR unterschiedliche Modelle herangezogen.
Für den Elektronentransfer nach der Gurney-Gerischer-Theorie gilt nach Gl.75 allgemein, daß z.B. die kathodische Stromdichte i_- von der Termdichte der Elektronen im Oxid D_b^{ox} , der Tunnelwahrscheinlichkeit W_T und der Termdichte im Elektrolyten D^L abhängt (s.Kap 7.1.2,und Gl.83a).

$$i_-(E) \sim c_{ox} \cdot D_b^{ox}(E) \cdot W_T\,(d_T, E) \cdot \exp - \left[\frac{(E - E_r)^2}{4\lambda\ kT} \right] \qquad (83a)$$

Die Zahl der Elektronen im Oxid , die nach Gl.(76) über die Fermi-Funktion gegeben ist, und damit die Termdichte D_b^{ox} nimmt beim Ti/TiO_2-System mit steigendem Potential an der elektrolytseitigen Leitungsbandkante (E_c^s) ab; als Folge sinkt die Stromdichte mit steigendem Potential bzw. abnehmender Überspannung bis zum Gleichgewichtspotenial ε_o ab.
Die Zunahme der Oxidschichtdicke (s.Kap.7.3.2) führt zu einer Abnahme der Donatorenkonzentration. Bei konstantem Potential wird bei einer Schichtdickenzunahme die Tunnelwahrscheinlichkeit $W_T(d_T, \Delta E)$ kleiner, wobei die Tunnelstrecke eine Funktion von der Donatorenkonzentration und dem Potential ist ($d_T = f (N_D, \varepsilon)$; als Folge sinkt die Stromdichte i ab.
Die Konzentration des Redoxsystems ist nach Gl.78 proportional zur Termdichte:

$$c \sim D^L$$

Mit abnehmender Konzentration nimmt die Stromdichte ebenfalls ab (s.Kap.7.3.3).

7.3.2 Schichtdickenabhängigkeit

Die experimentellen Ergebnisse der Abhängigkeit

$$i = f (\varepsilon, d)$$

sind in Kap. 4.2 wiedergegeben. Abb. 70a zeigt die daraus entnommene Änderung des kathodischen Redoxstromes mit der Oxidschichtdicke d. Die Abhängigkeit ergibt keinen linearen Zusammenhang; bei einem Tunnelprozeß durch die Gesamtoxidschichtdicke ($d = d_T$)sollte log i linear mit d nach Gl.(79) abnehmen.
Die Ursache für die beobachtete Abweichung kann folgende Gründe haben:

1. Direkte Tunnelprozesse durch die Gesamtoxidschicht sind im untersuchten Schichtdickenbereich ($d > 2$ nm)

vernachlässigbar, da die Tunnelwahrscheinlichkeit klein ist ($W_T \approx 10^{-6}$ bei $\Delta E_b \approx 1$ eV , d = 1 nm).
Der ETR erfolgt daher nach einem Leitungsbandmechanismus.

2. Es erfolgt ein schneller Elektronenübergang vom Ti in das Leitungband des TiO_2 , d.h. es besteht elektronisches Gleichgewicht zwischen Ti und TiO_2 ; lediglich die mit dem Potential größer werdende Raumladungsrandschicht muß durchtunnelt werden ($d_T \sim d_{RRS} < d_{ox}$).

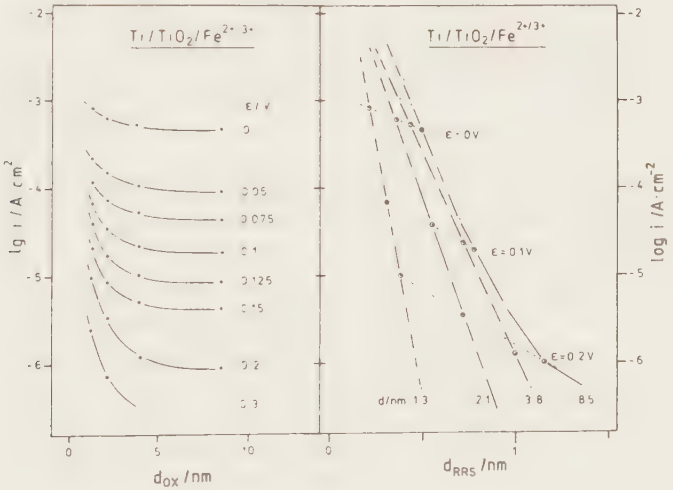

Abb.70a: Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte (log i) von der Oxidschichtdicke d für verschiedene Potentiale am System Ti/TiO_2 ;
b: Abhängigkeit der kathodischen Stromdichte von der Raumladungsrandschichtdicke d_{RRS} (bestimmt aus der reziproken Elektrodenkapazität 1/C)

3. Die Zahl der Elektronen im Leitungsband (D^{ox}) kann der bestimmende Faktor des ETR sein. Bei vollständiger Ionisierung der Donatoren ist die Zahl der Elektronen im Leitungsband gleich N_D /7/. Im Bereich des Flachbandpotentials sollte dieses der bestimmende Einfluß sein.

Zu 2.
Der Abstand des Fermi-Niveaus im Metall ($E_{F,M}$) zur Leitungsbandkante E_c^b ergibt nach Gl.(84) (s. Gomes /148/) einen Wert von $\Delta E = 0.3$ eV ,

$$\Delta E = E_{F,M} - E_c^b = E_{F,fb} - k\,T \ln (n/N_c) \qquad (84)$$

wobei n die Zahl der Elektronen im LB und N_c die effektive Zustandsdichte ($N_c(TiO_2) \approx 10^{20}$ cm^{-3}/152,153/) ist.
Bei der an der Passivschicht größeren N_D als an Einkristallen liegt E_F sicher näher an E_c^b.

Die Dicke der Raumladungsrandschicht hängt nach Gl.(41) ebenfalls von N_D ab,so daß die Abnahme von N_D mit zunehmender Oxidschichtdicke mit berücksichtigt wird.
Für eine quantitative Auswertung muß die Dicke der Raumladungsrandschicht (d_{RRS}) bei dem jeweiligen Potentialabfall im Oxid und der bei kontanter Oxidschichtdicke gegebenen Donatorenkonzentration N_D bestimmt werden.
Die Dicke der Raumladungsrandschicht ist proportional der reziproken Elektrodenkapazität und ergibt sich nach Gl. (13) und der umgeformten Schottky-Mott-Gleichung (Gl. 38).

$$1/C_{SC} = d_{RRS}/DK \cdot D = \left(\frac{e\ D\ DK\ N_D}{2}\right)^{-1/2} (\varepsilon)^{1/2} \qquad (86)$$

Durch Umformen erhält man für d_{RRS} Gl. (41).
Abb. 70b zeigt die kathodischen log i-Werte aufgetragen gegen die experimentellen 1/C-Werte bzw. die Raumladungsrandschichtdicke d_{RRS} .
Nach Gl.(87)

$$d_{RRS} \sim 1/C_{sc} = 1/C_{exp} - 1/C_H \qquad (87)$$

wurde die Raumladungsrandschichtdicke mit einem in Kap.4.1.5 bestimmten Wert von $C_H = 43$ (r=1) berechnet. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Tunnelstrecke $d_T \approx d_{RRS}$ durch die Dicke der Raumladungsrandschicht gegeben ist. Die Genauig-

keit von d_{RRS} ist jedoch durch die experimentellen Daten DK, N_D und C_H auf ±20% begrenzt (s.Kap.3.3.2).
Bei konstanter Oxidschichtdicke bzw. Donatorenkonzentration nimmt der Logarithmus der Stromdichte linear mit der Raumladungsrandschichtdicke ab;

$$\lg i \sim \lg W_T \sim - \frac{2 d_{RRS}}{\hbar} \sqrt{m^* \cdot \Delta E_b} \qquad (88)$$

d.h. daß der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt des ETR das Tunneln durch die Raumladungsrandschicht ist.
Bei konstantem Potential nimmt die Stromdichte in Folge der geringeren Donatorenkonzentration mit zunehmender Oxidschichtdicke ab.
Aus der Steigung dlg i/d(d_{RRS}) läßt sich nach Gl. (88) die Energiebarriere ΔE_b berechnen. Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt ΔE_b in Folge der größeren Periodizität und der besseren Ausbildung einer Bandstruktur, von 1.6 auf 1.0 eV ab.
Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:
Der ETR wird durch das Tunneln durch eine sich mit dem Potential und der Dotierung ändernde Raumladungsrandschicht kontrolliert.

7.3.3 Konzentrationsabhängigkeit

Die experimentellen Ergebnisse für die untersuchte Abhängigkeit

$$i = f(\varepsilon, c, d)$$

sind in Kap. 4.2 dargestellt. Abb. 72 zeigt das log i/c-Diagramm. Die Stromdichte i sollte nach Gl. (91) direkt proportional zur Konzentration des Redoxelektrolyten sein, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Übergang der Elektronen z.B. durch Tunneln durch die Raumladungrandschicht vom Oxid zu den Termen des Redoxelektrolyten ist.

$$i \sim c^m \quad ; \quad D^L(E) \sim c \qquad (91)$$

Experimentell findet man am System Ti/TiO_2/Redoxelektrolyt einen linearen Zusammenhang mit der Steigung von $m \approx 1$.

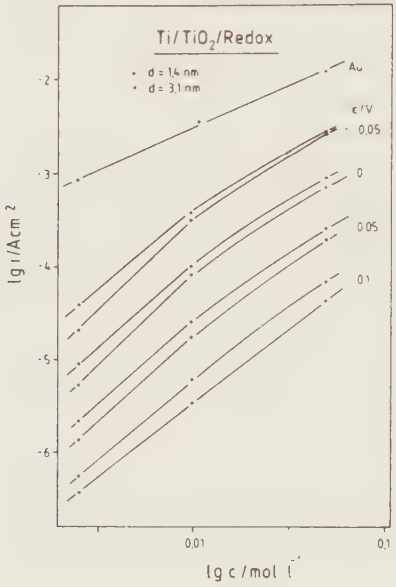

Abb.72: Stromdichte-(log i) / Konzentrations-Diagramm (log c) in Abhängigkeit vom Potential ε und der Oxidschichtdicke d_{ox} für das System Ti/TiO_2 .

7.3.4 Temperaturabhängigkeit

Die experimentellen Ergebnisse der Messung

$$i = f(\varepsilon, T)$$

sind bereits in Kap. 4.2 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte i sollte nach der Arrheniusgleichung (Gl.92) exponentiell von E_a abhängen.

$$\log i = -\frac{E_a^{\circ} - \alpha_{\pm} F|\eta|}{R\,T} + k \quad (a) \qquad \frac{dE_a}{e\,d\varepsilon} = \alpha_{-} \quad (b) \quad (92)$$

Abb. 73 zeigt die Anhängigkeit von log i gegen 1/T und die Änderung der Aktivierungsenergie E_a mit dem Potential ε. Die Aktivierungsenergien sind mit E_a > 0.77 eV im Vergleich

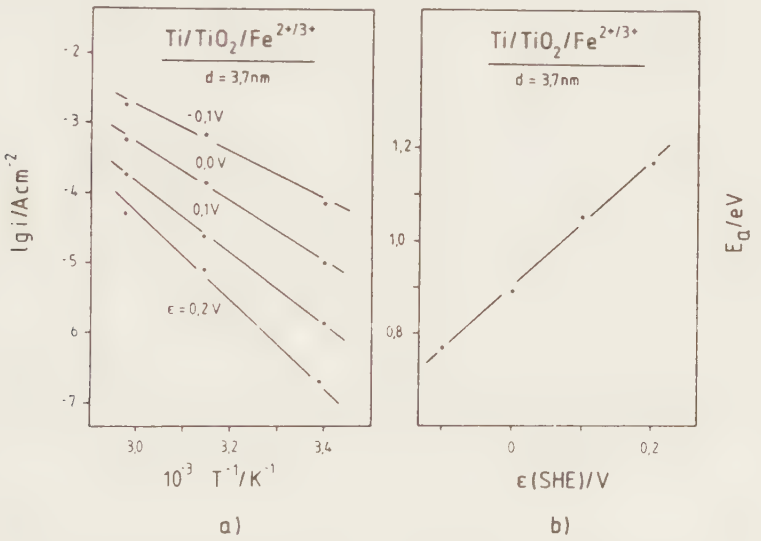

Abb.73a: Temperaturabhängigkeit der Redoxstromdichte im log i / 1/T Diagramm am System Ti/TiO_2 ;
b: Aktivierungsenergie E_a in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential ε

zur Metallelektrode ($E_a \approx$ 0.2 eV) sehr groß (s.Kap. 7.4.5 Tab.17).
Wie der aus der Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie nach Gl. (92b) bestimmte Durchtrittsfaktor $\alpha_- \approx 1$ verdeutlicht, nimmt E_a mit abnehmender Überspannung stark zu (E_a = 0.7 - 1.9 eV). Am Gleichgewichtspotential (ε_o = 0 .77 V) ergibt sich danach eine Aktivierungsenergie von $E_a \approx$ 1.9 eV.

Messungen von Makrides /151/ an Ti/TiO_2-Elektroden mit Fe^{2+}/Fe^{3+} als Redoxelektrolyten ergaben einen Wert von $E_a \approx 0.65$ eV. Das Ergebnis ist jedoch nur bedingt verläßlich, da die Oxidschichtbildung in redoxhaltigem Elektrolyten erfolgte.

Die aus den Messungen der Temperaturabhängigkeit gewonnenen Daten sind im Hinblick auf die quantitative Zuverlässigkeit wegen der großen Fehlermöglichkeit ($E_a \pm 40\%$) nur für eine qualitative Auswertung heranzuziehen.

An Hand von Abb.74 soll qualitativ die Aktivierungsenergie an einer Oxidelektrode diskutiert werden.
Für einen kathodischen ETR muß ein Elektron von $E_{F,M}$ energetisch auf E angehoben werden. E ist die Energie, bei der das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit des ETR liegt. Bei einem Durchtrittsfaktor α_- von 1 ist der Übergang in Höhe der Leitungsbandkante E_c^s wahrscheinlich. Die eigentliche Reduktion z.B. eines Fe^{3+}-Ions erfordert nach Gl.(83a) je nach Energie eine Aktivierungsenergie $E_a^L < \lambda/4$.

$$E_a = \Delta E_c + \alpha\, e\, \Delta\varphi_{ox} + E_a^L(\lambda, E) \qquad (94)$$

Die kathodische Aktivierungsenergie ergibt sich nach Gl.(94) näherungsweise aus dem Abstand $\Delta E_c = E_c^b - E_{F,M}$, der Energie zwischen E_c^b und E ($E - E_c^b = \alpha\, e\, \Delta\varphi_{ox}$) und dem Term $E_a^L(\lambda, E)$, der von der Solvensreorganisationsenergie und der jeweiligen Energie des Elektronenüberganges abhängt.
Der aus thermischen Messungen gewonnene Durchtrittsfaktor $\alpha_- \cong 1$ ist jedoch nicht identisch mit dem aus Potentialmessungen gewonnenen Wert ($\alpha_- = 0.6 - 0.9$), da eine Temperaturveränderung in das Gleichgewicht stärker eingreift. Daher ist ein Übergang der Elektronen bei Energien $E < E_c^s$ nach einem Tunnelprozeß durch die RRS, wie es die Schichtdickenabhängigkeit zeigt, wahrscheinlich.

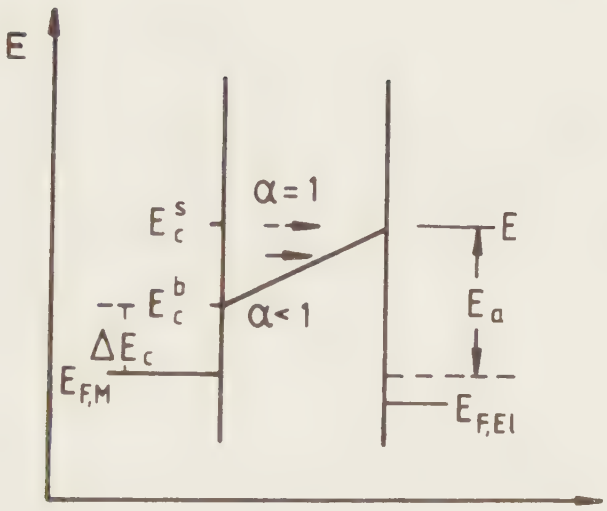

Abb.74: Einfaches Modell für die Aktivierungsenergie am Systems Ti/TiO_2 ;
($E_{F,M}$ Fermi-Niveau im Metall, E_c^b , E_c^s Energie der Leitungsbandkante metall- und elektrolytseitig, E_a Aktivierungsenergie)

7.3.5 Modell

An Hand der eigenen Messungen sowie der zahlreichen Ergebnisse der Literatur /150/ soll versucht werden, ein Modell für den ETR an Ti/TiO_2-Elektroden zu entwickeln. Es seien nochmals kurz die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt:

-Die Strom/Spannungscharakteristik im Tafeldiagramm ergibt ein Diodenverhalten mit kathodischen Durchtrittsfaktoren von $\alpha_- = 0.6\text{-}0.9$ / 7,143/.

-Für das Redoxsystem Fe^{3+}/Fe^{2+} ergibt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit, daß $i \sim c$ ist, d.h. der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Übergang der Elektronen vom

Oxid zu Termen des Elektrolyten ist.

-Für Redoxsysteme, deren elektrochemisches Gleichgewichtspotential $\varepsilon_o < \varepsilon_{fb}$ ist, wird i schichtdickenunabhängig /7/.
Für Redoxsysteme mit $\varepsilon_o > \varepsilon_{fb}$ gilt :
Bei konstantem Potential ist die Termdichte des Elektrolyten D^L und die Überspannung entscheidend (dies gilt nur, wenn λ in der gleichen Größenordnung ist);
bei konstanter Überspannung ist die Größe der Tunnelstrecke und die Termdichte bei der Energie des Elektronenübergangs (indirekt durch die Solvensreorganisationsenergie gegeben) entscheidend. So ist die Stromdichte der J_3^- -Reduktion kleiner als die der Fe^{3+} -Reduktion ($\varepsilon_o(J_3^-) < \varepsilon_o(Fe^{3+})$) /3,143,150/.

-Die Untersuchung der pH-Wertabhängigkeit der $Fe(CN)_6^{3-}$-Reduktion ergab eine Potentialverschiebung von

$$(d\varepsilon / dpH)_i = -54 \text{ mV/pH} .$$

Die Stromdichten bleiben dabei jedoch in der gleichen Größenordnung ($\log i\ (A/cm^2) \approx -7 - -4$)

-Der kathodische Redoxstrom ist schichtdickenabhängig;Ursache ist ein Tunnelprozeß durch die Raumladungsrandschicht.

-Der anodische ETR ist weitgehend blockiert. Messungen von Bard /82/ bei hohen anodischen Überspannungen (ε (SHE) > 4.0 V) zeigen geringe Stromdichten der Ce^{3+} und Fe^{2+} -Oxidation an Einkristallen. Dabei erfolgt ein Tunnelübergang der Elektronen von den besetzten Termen des Elektrolyten in das LB .
Wie Stimming /63/ zeigen konnte ,ist der anodische ETR an Passivschichten wahrscheinlich auf die Verunreinigung durch Pt der Gegenelektrode bei der anodischen Oxidschichtbildung zurückzuführen.

-Die kathodische Aktivierungsenergie ist je nach Potential mit E_a = 0.8 - 1.9 eV sehr groß. Aus der Potentialabhängigkeit folgt ein Durchtrittsfaktor von $\alpha_- \cong 1$.

Nach den experimentellen Ergebnissen ist ein ETR an den n-leitenden Titanpassivschichten nach einem Leitungsbandmechanismus wahrscheinlich.

$$i(LB) >> i(VB)$$

Valenzbandprozesse sind wegen der Bandlage auszuschließen. Die großen Aktivierungsenergien und der Durchtrittsfaktor von $\alpha_- = 1$ sprechen für einen reinen Leitungsbandmechanismus ohne einen Tunnelprozeß. Unter diesen Bedingungen ist $W_T = 1$ und nach Gl.(95) (s.Gomes /148/) gilt:

$$d\Delta\varphi_{ox}/d \log i = 2.3kT/e = 0.06 \text{ V} ; \quad \alpha_- = 1 \qquad (95)$$

Gleichung (95) setzt voraus, daß der ETR bei zunehmendem Potential in Folge der nach der Boltzmann-Verteilung abnehmenden Elektronendichte bei der Energie $E = E_C^S$ (der elektrolytseitigen Leitungsbandkante) erfolgt.
Eine Veränderung des Potentialabfalles in der Helmholtzschicht $\Delta\varphi_H$ mit dem Potential kann ausgeschlossen werden .

$$\varepsilon = \Delta\varphi_{ox} + \Delta\varphi_H + \text{konst} = \Delta\varphi_{ox} + k'$$

Der Potentialabfall $\Delta\varphi_H$ ist nur vom pH-Wert abhängig /4/,

$$\Delta\varphi_H = \Delta\varphi_H^o - 0.06 \cdot pH$$

d.h. jede Änderung von ε führt zu einer Änderung von $\Delta\varphi_{OX}$.

Gegen einen reinen Leitungsbandmechanismus /7,82,149/ bei E_C^S sprechen jedoch die aus der Potentialabhängigkeit des Stromes bestimmten kathodischen Durchtrittsfaktoren , die kleiner als 1 sind.
Direkte Tunnelprozesse sind auf kleine Oxidschichtdicken (d < 2 nm) beschränkt. Im untersuchten Schichtdickenbereich (d = 1.3 - 8.5 nm) sind sie unwahrscheinlich. Aus der Auswertung der Schichtdickenabhängigkeit des Redoxstromes folgt, daß ein Tunnelprozeß durch die Raumladungrandschicht der geschwindigkeitsbestimmende Teil-

schritt ist, so daß $\alpha_- < 1$ ist.
Abb. 70b zeigt, daß bei konstanter Oxidschicht die Barrierenenergie ΔE_b mit zunehmendem Potential nahezu konstant bleibt (lineare Abhängigkeit) und sich lediglich die Tunnelstrecke vergrößert. Quantitative Aussagen sind jedoch nicht möglich, da die verwendete Näherung $d_T \approx d_{RRS}$ zu ungenau ist (sie setzt voraus, daß jeweils die gesamte Raumladungsrandschicht durchtunnelt wird).

Die pH-Wertabhängigkeit der $Fe(CN)_6^{3-}$ -Reduktion nach Bard /82/ sollte bei einem LB-Mechanismus zu einer starken Erniedrigung der Stromdichte führen.
Das Flachbandpotential verschiebt sich nach Gl. (96)

$$d\varepsilon_{fb}/dpH \approx d\varepsilon\ (1/C^2 \to 0\ )/dpH = -\ 54\ mV/pH \qquad (96)$$

um 54 mV mit dem Potential /82,148/.Da die Gleichgewichtspotentiale der untersuchten Redoxsysteme unabhängig vom pH sind, erhöht sich $\Delta(E_c^s - E_{F,Red})$ z. B. bei $\Delta pH = 8$ um $\Delta\varepsilon = 0.43V$. Der Elektronenübergang erfolgt dann bei niedrigerer Termdichte des Elektrolyten, was zu einer Abnahme der Stromdichte führen sollte. Experimentell wird dieses Verhalten jedoch nicht beobachtet.
Von mehreren Autoren wird die Möglichkeit der Teilnahme von Surface States oder tieferliegenden Donatoren am ETR diskutiert. Frühe Festkörpermessungen von Breckenridge und Hosler /63/ an Einkristallen gehen von Donatorentermen aus, deren Energie $E(N_{D1}) = -0.65$ eV bzw. $E(N_{D2}) = -0.85$ eV unterhalb der Leitungsbandkante liegen.
Bard /82,149/ postulierte zur Interpretation der Messungen in ACN Donatorenterme die $E(N_D) = -1.2$ eV unterhalb des LB liegen. Stimming /62,66/ leitet aus der Schottky-Mott-Analyse die Existenz von zwei Donatorentermen ab. Direkte fotoelektrochemische Messungen der Donatorenterme an Passivschichten liegen zur Zeit noch nicht vor.Für Rutileinkristalle wurde die Struktur der Donatorenterme bereits genauer unter-

sucht. Dabei werden zehn Terme im Bereich E < leV
(E_D = -0.27 - -0.87 eV) und fünf Terme im Bereich E_D= -1.5
-1.9 eV diskutiert /67/.
Die Zuordnung der Terme ist nach wie vor umstritten.
Möglich sind Ti^{3+} - Ionen auf Gitter-und auf Zwischengitterplätzen und Sauerstoffehlstellen /67,66,154/.
Die Möglichkeit der Metallabscheidung deutet auf die Existenz von Oberflächenzuständen hin /100/.

Trotz der Unterschiede zwischen der Struktur der untersuchten Einkristalle und der sehr dünnen meist amorphen Passivschichten, zeigen die experimentellen Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung. Festkörpermessungen von Pearsall /80/ an Einkristallen und Passivschichten zeigen eine hohe Übereinstimmung der Strom/Spannungkennlinien. Vergleichende Messungen von Bard /149/ und Gomes /64/ bestätigen diese Ergebnisse.
Daher wurden die Meßergebnisse an Einkristallen mit zur Interpretation des ETR an Passivschichten herangezogen.

An Hand von Abb. 75 sollen die verschiedenen Abhängigkeiten im Detail diskutiert werden.
In Abb. 75a-c wird die Potentialabhängigkeit des ETR aufgezeigt.
-Am Flachbandpotential ($\varepsilon = \varepsilon_{fb}$) erfolgt der Übergang der Elektronen in Höhe des Leitungbandes zu den Termen des Elektrolyten. Die geringe Schichtdickenabhängigkeit (d_T = 0) ist durch die Änderung der Termdichte im Oxid in Folge der sich ändernden N_D bedingt .
-Mit zunehmendem Potential ε erfolgt der Übergang der Elektronen mit größerer Aktivierungsenergie durch Tunneln durch die Raumladungsrandschicht zu den Termen im Elektrolyten. Parallel ist eine Elektronenleitung über freie Donatorenterme z.B. nach einem Hoppingmechanismus möglich und führt zu Durchtrittsfaktoren α_- <1. Die Stromdichte nimmt mit abnehmender Überspannung wegen der Zunahme der Tunnelstrecke und der Aktivierungsenergie ab.

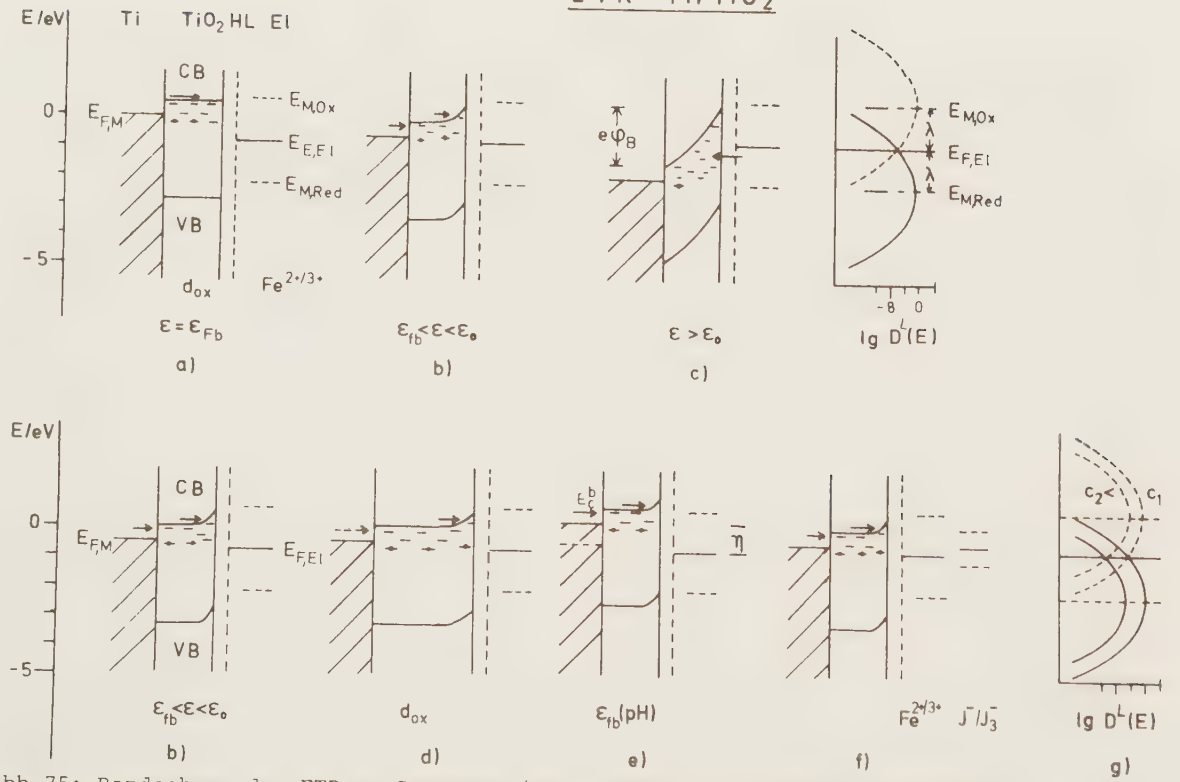

Abb.75: Bandschema des ETR am System Ti/TiO_2 unter verschiedenen Bedingungen

a) am Flachbandpotential
b) für den kathod. ETR
c) für den anod. ETR
d) Schichtdickenabhängigkeit
e) pH-Wertabhängigkeit
f) Gleichgewichtspotential des Redoxsystems
g) Konzentrationsabhängigkeit

-Der anodische ETR ($\varepsilon > \varepsilon_o$) ist wegen der großen Tunnelstrecken und der geringen Termdichte im Elektrolyten $D(E)$ unwahrscheinlich.

In Abb 75 d-f sind die verschiedenen Einflüsse auf den ETR qualitativ dargestellt:

$$i = f (d_{ox} , pH , \varepsilon_o , c)$$

-Mit zunehmender Oxidschichtdicke wird die Donatorenkonzentration kleiner, die RRS erstreckt sich weiter in das Oxid, so daß wegen der kleineren Tunnelwahrscheinlichkeit (W_T) i abnimmt. Die parallel mögliche Elektronenleitung nach einem Resonanztunnelmechanismus wird unwahrscheinlicher, so daß α_- mit zunehmender Oxidschichtdicke größer wird ($\alpha_- \rightarrow 1$).

- Mit zunehmendem pH verschiebt sich die Leitungsbandkante E_c^b gegenüber dem Gleichgewichtspotential ε_o des Redoxelektrolyten zu negativen Potentialen . Die Abnahme von $D^L(E)$ kann durch den Anteil der Elektronen, der nach einem Resonanztunnelmechanismus zu den Termen des Elektrolyten gelangen, ausgeglichen werden.

-Das Gleichgewichtspotential , die Tunnelstrecke und die Breite der Verteilungsfunktion (verdeutlicht durch das Maximum $E_{M,ox}$) haben ebenfalls einen entscheidenden Einfluß. So sind die kathodischen Stromdichten des Systems J^-/J_3^- bei gleichem Potential wegen der geringeren Überspannung kleiner als beim System Fe^{2+}/Fe^{3+}.

-Die Verringerung der Konzentration des Redoxelektrolyten bewirkt, daß die Termdichte $D^L(E)$ bei konstanter Energie kleiner wird, so daß i entsprechend abnimmt.

7.4 ETR AN $Ti/TiO_2/Au$

7.4.1 Literatur

Elektrochemische Messungen an goldbedeckten passivierten Titanelektroden liegen zur Zeit noch nicht vor. In der Mehrzahl sind Diodensysteme bisher im Rahmen von Festkörpermessungen untersucht worden. Yamazaki und Nozaki /125/ untersuchten an Festkörperzellen die Änderung der Kapazität von $Ti/TiO_2/Au$-Systemen mit der Temperatur.
Festkörpermessungen von Huber /29/ an $Ti/TiO_2/Me$ -Devices bestätigten das Gleichrichtungsverhalten (kathodisch $i \approx 10^{-2}$ A , anodisch kleine Ströme $i \approx 10^{-5}$ A). Die Elektronenaustrittsarbeit des Deckmetalles hat einen starken Einfluß auf die i/ε Charakteristik. Bei Pd,Pt und Ni, Elementen mit ϕ (Me) > ϕ (TiO_2), tritt Gleichrichtungsverhalten auf, die Ströme sind schichtdickenabhängig, bei ϕ (Me) < ϕ (TiO_2) (Al,Ti,In) wird der Strom in anodischer und kathodischer Richtung blockiert.
Der katalytische Einfluß von Metall (Pt) an der Phasengrenze TiO_2/Elektrolyt wird auch bei der fotounterstützten Methansynthese aus Essigsäure nach Kraeutler und Bard /155/ ausgenutzt.
Die Metallabscheidung auf Ti/TiO_2-Elektroden ist bereits ausführlich diskutiert worden.

Untersuchungen an vergleichbaren Systemen zeigen ebenfalls die Wirkung der Metallbeschichtung als Katalysator bzw. das Auftreten einer Diodencharkteristik.
Wie Gerischer /100/ an ZnO, CdSe/Pt,Au Einkristallelektroden zeigen konnte, nimmt z.B. die Hydrochinon-Oxidation bzw. Reduktion mit zunehmendem Bedeckungsgrad von Pt auf ZnO zu. Festkörperuntersuchungen von Yoneyama /8/ an $Me/Ta_2O_5/Me$-Schichten bestätigen die Diodencharakteristik. Der Vergleich von Festkörpermessungen an $In/Ta_2O_5/Ta$ mit Elektrolytmessungen am gleichen System zeigt weitgehend eine identische Strom/

Spannungsabhängigkeit.
Die in Kap.5 wiedergegebenen experimentellen Ergebnisse der Untersuchung des Elektronentransfers

$$i = f(\varepsilon, d, \Theta, c, T)$$

an $Ti/TiO_2/Au$-Elektroden werden im folgenden einzeln diskutiert.

7.4.2 Schichtdickenabhängigkeit

Der nach einem outer-sphere Mechanismus ablaufende Elektronentransfer des Redoxsystems Fe^{2+}/Fe^{3+} wurde in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke (s.Kap.5.3.2) untersucht.
Die am reinen Ti/TiO_2 beobachtete gleichrichtende Diodencharakteristik bleibt auch bei Metallbedeckung erhalten.
Die Zunahme der Stromdichte ,d.h. die katalytische Aktivität, beträgt je nach Potential und Oxidschichtdicke bis zum vierzigfachen des Vergleichswertes.

$$i(TiO_2/Au)/i(TiO_2) \approx 40$$

Anodisch ist der Effekt der Stromdichtezunahme bei Metallbedeckung größer als 100.
Im Bereich des Flachbandpotentials (ε_{Fb} = 0.04 V) ist der Schichtdickeneinfluß vernachlässigbar; die trotzdem auftretende Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Oxidschichtdicke ist Folge der abnehmenden Donatorendichte N_D ($D_{ox} \sim N_D$).
Die Zunahme der kathodischen Durchtrittsfaktoren α_- mit größerer Oxidschichtdicke, ähnlich wie am passiven Titan, ist vermutlich auf die verbesserte Periodizität des Oxides zurückzuführen, so daß ein ETR über das Leitungsband begünstigt wird.
Das Abknicken der log i/ε -Kurven bei kleineren Oxidschichtdicken deutet auf einen veränderten Leitungsmechanismus hin (s.Kap.5.5.3).
Aus der Analyse der Schichtdickenabhängigkeit des Stromes können Informationen über den vorliegenden Leitungsmechanis-

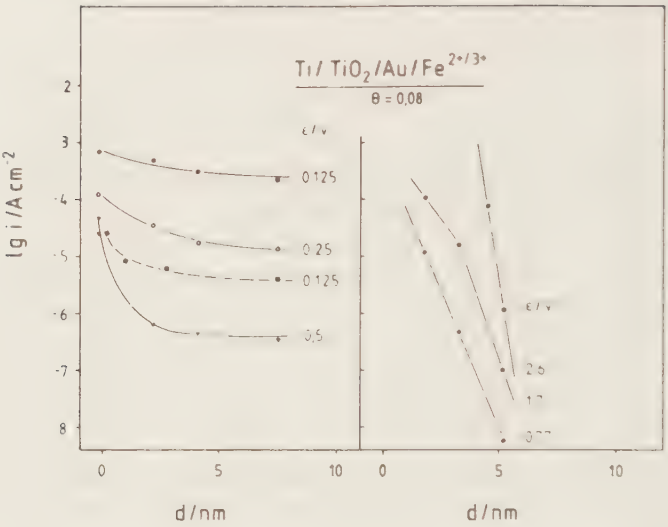

Abb.76a: Stromdichte (lg i)/Schichtdickendiagramm (d) für verschiedene Potentiale am System $Ti/TiO_2/Au$

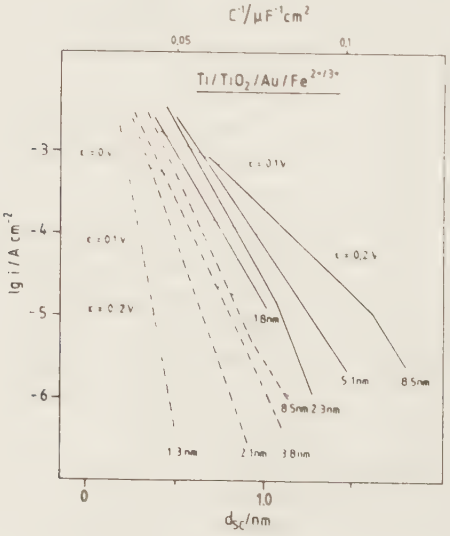

Abb.76b: Stromdichte in Abhängigkeit von der Dicke der Raumladungsrandschicht d_{RRS} bzw. reziproken Elektrodenkapazität (1/C);
($Ti/TiO_2/Au$ ——— ; Ti/TiO_2 – – – – –)

mus gewonnen werden.

Der Austausch der Elektronen durch die Oxidschicht ist nach folgenden Modellen denkbar:

1. Direktes Tunneln durch die Oxidschichtdicke d_{ox} . Dieser Vorgang ist auf dünne Schichten ($d_{ox} < 2$ nm) beschränkt. Abb. 76a,b zeigt die Änderung von log i mit d_{ox} . Für den kathodischen ETR zeigt es sich, daß kein linearer Zusammenhang zwischen log i und d_{ox} vorliegt.
   Anodisch ändert sich log i stark mit d_{ox}. Wegen der bei hohen Potentialen großen Raumladungsrandschicht ($d_{RRS} \approx d_{ox}$) kann jedoch nicht zwischen einem Tunnelprozeß durch d_{ox} oder d_{RRS} unterschieden werden, da dazu die Energie, bei der der Elektronenübergang erfolgt, bekannt sein müßte.
2. Tunneln durch die Raumladungsrandschicht.
   Abb.76c zeigt die Änderung von log i mit der Dicke von d_{RRS},

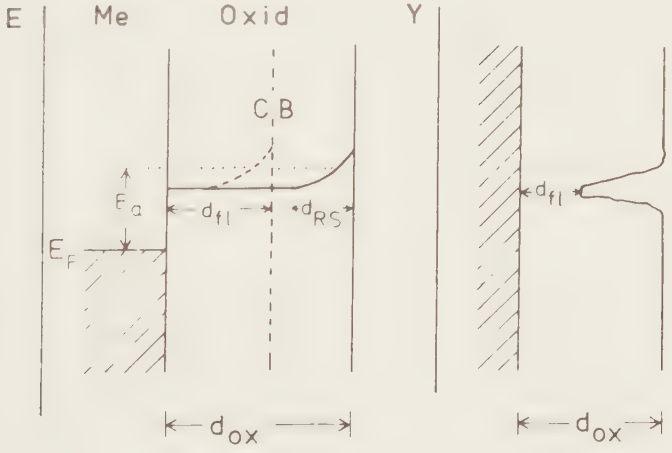

Abb.77: Einfaches Bandmodell des ETR am System $Ti/TiO_2/Au$; (möglicher ETR durch die Raumladungsrandschicht (d_{RS}) oder über Risse (d_{Fl}); andere Abkürzungen s.Abb.68)

sowie die Ergebnisse am passiven Titan im Vergleich.
Die Bestimmung von d_{RRS} erfolgte aus der Messung der RRS-Kapazität(s.Kap.7.3.2).
Die Stromdichte nimmt bei konstanter Oxidschicht, d.h. konstanter Donatorenkonzentration N_D , linear mit der Dicke der Raumladungsrandschicht ab. Bei konstantem Potential wird log i in Folge der abnehmenden N_D mit zunehmender Oxidschicht kleiner. Nach Gl.(88) läßt sich eine Energiebarriere von ΔE_b = 0.7 - 0.2 eV bestimmen.

3. Durchtritt der Elektronen an Inhomogenitäten der Oxidschicht (s.Abb.77).Wie in Kap.6 bereits gezeigt, markieren die Metallkeime Stellen der Oxidschicht, an denen die elektronische Leitfähigkeit größer ist als an der homogenen Oxidschicht. Die Ursache dafür kann an Rissen in der Oxidschicht oder an einer örtlich unterschiedlichen Donatorenverteilung (z.B. unterschiedliche Anzahl von TiO^+-Ionen) liegen. Die Leitfähigkeit über die Risse (d_{flaw}) wird durch die Restoxidschicht bestimmt. Dabei kann, je nach Dicke von d_{flaw}, ein direktes Tunneln oder aber ein Tunneln der Elektronen über das Leitungsband erfolgen.

7.4.3 Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

Die experimentellen Ergebnisse für die untersuchte Abhängigkeit sind bereits in Kap 5.3.3 dargestellt worden.

$$i = f(\varepsilon, Q_{Au})$$

Der kathodische und anodische Strom nimmt mit der abgeschiedenen Goldmenge Q_{Au} zu. Auf der einen Seite bleibt die typische Diodencharakteristik des Ti/TiO_2 bis zu großen Goldladungen erhalten, auf der anderen Seite wird die Strom/Spannungscharakteristik bei kleinen Überspannungen ($\eta = \pm 0.2$ V) immer stärker durch eine dem reinen Au ähnlichen diffusionsbestimmten Verlauf gekennzeichnet.
Die Goldbedeckung der Elektrode ist nicht homogen, sondern die dreidimensionalen Kristallite ergeben einen sehr viel kleineren

Bedeckungsgrad, als es der Au-Ladung entspricht. Wie in Kap. 4.3 und 6 gezeigt wurde, läßt sich der Bedeckungsgrad mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmen.
In Abb.51 ist die abgeschiedene Goldladung Q_{Au} gegen den Bedeckungsgrad Θ_B , nach dem in Kap.4.3 beschriebenen Modell der Halbkugeln, aufgetragen. Danach sind bei einer Au-Abscheidungsladung von $Q_{Au} = 1.04\ C/cm^2$ erst 50% der Oberfläche durch Au-Keime bedeckt. Die berechnete Reduktionsladung $Q_{Red,B}$ ergibt entsprechend dem Bedeckungsgrad Θ kleinere Werte als an einer reinen Au-Elektrode.

Mit Hilfe dieser so ermittelten Bedeckungsgrade Θ_B werden im folgenden die Strom/Spannungskurven diskutiert.
In Abb. 78 sind die auf c = 1 mol/l umgerechneten log i - Werte gegen den Bedeckungsgrad Θ_B für verschiedene Potentiale aufgetragen. Die Kurve für $\eta = 0$ wurde rechnerisch aus den gemessenen Durchtrittsfaktoren bestimmt.
Die berechneten Austauschstromdichten i_o zeigen, daß bei sehr kleinen Bedeckungsgraden ($\Theta < 1\%$) bereits eine Aktivierung der Elektrode gegenüber der reinen TiO_2-Elektrode auftritt. Die Meßwerte für adsorbierte Metallatome liegen entsprechend zwischen den Punkten der TiO_2-Elektrode und dem kleinsten gemessenen Bedeckungsgrad.

Für den kathodischen ETR nimmt i um 1,5 Zehnerpotenzen bei Metallbedeckung zu. Bei dem anodischen ETR ist der Effekt sehr viel größer, da normalerweise an TiO_2-Elektroden kein anodischer Redoxstrom ($i < 10^{-6}\ A/cm^2$) zu beobachten ist, außer, wenn bei der Oxidschichtbildung durch Einbau von Verunreinigungen (z.B. Pt der GE) eine Dotierung vorliegt.

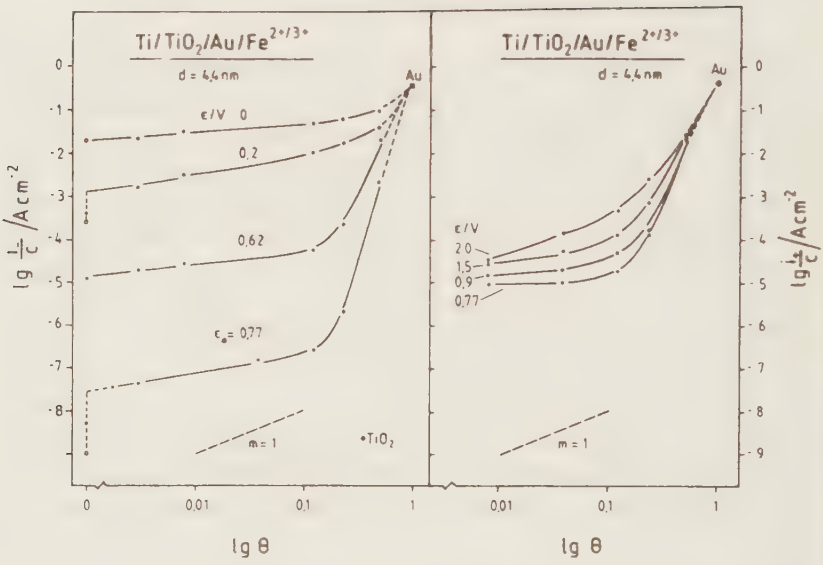

Abb.78a: Stromdichte (log i/c) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad (log Θ_B) für verschiedene Potentiale am System $Ti/TiO_2/Au$
a) kathodischer ETR b) anodischer ETR

Für den kathodischen Elektronentransfer gilt folgende Abhängigkeit:
Bei nicht zu großen Überspannungen (η < 0.3 V) nimmt der Strom i nur wenig mit dem Bedeckungsgrad (im Bereich Θ < 0.1)zu. Bei Bedeckungsgraden Θ > 0.1 nimmt i sehr stark und linear mit Θ zu und geht bei Θ =1 in den diffusionskontrollierten Strom einer reinen Au-Elektrode über.
Für große Überspannungen , im Bereich des Flachbandpotentials ($\varepsilon = \varepsilon_{Fb.} \approx 0$ V), zeigt die Metallbedeckung einen geringen Einfluß. Die Leitfähigkeit der reinen TiO_2-Elektrode ist bei ε_{Fb} sehr groß, so daß der Elektronenaustausch dort mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit erfolgen kann, wie an der metallbedeckten Elektrode.

Für den anodischen ETR gilt:
Ähnlich wie für den kathodischen ETR nimmt der Strom für Bedeckungsgrade $\theta <$ 0.1 mit zunehmender Überspannung, wegen der Herabsetzung der Aktivierungsenergie ,zu , jedoch, wie die kleineren Durchtrittsfaktoren $\alpha_+ \approx 0.1$ zeigen, in kleinerem Umfang. Für $\theta >$ 0.1 nimmt i mit zunehmender Bedeckung bis auf Werte an einer Au-Elektrode zu.
Die experimentellen Ergebnisse (s.Abb.63, Kap.5.3.3) zeigen im Bereich kleiner Überspannungen ($\eta \pm 0.2$ V) eine deutlich andere Strom/Spannungscharakteristik, als bei höheren Überspannungen. Abb.78b zeigt die Änderung des kathodischen bzw. anodischen Durchtrittsfaktors (α_-, α_+) mit dem Elektrodenpotential. Bei hohen Überspannungen ist α größer als im Bereich kleiner Überspannungen.
Ursache ist die Überlagerung von zwei Leitfähigkeitsmechanismen.

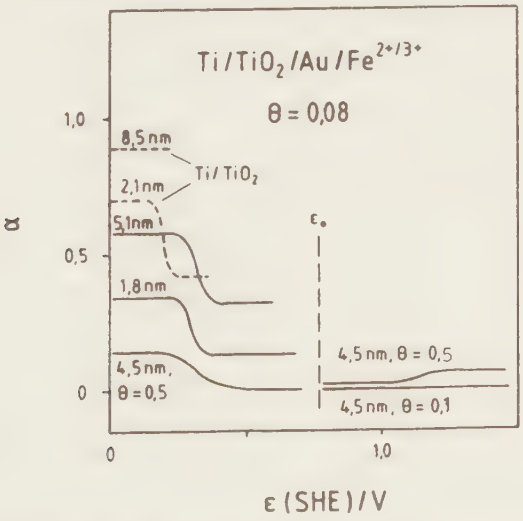

Abb.78b: Änderung des Durchtittsfaktors α mit dem Potential ε am System $Ti/TiO_2/Au/Fe^{2+/3+}$ in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke und dem Bedeckungsgrad θ (Ti/TiO_2 gestrichelt im Vergleich)

Bei kleinen Überspannungen gleicht der ETR einer diffusionskontrollierten Strom/Spannungskurve an einer Au-Elektrode mit kleiner Oberfläche (i(I), über lokale Inhomogenitäten). Mit zunehmendem Potential nimmt der ETR über das Oxid (i(II)) zu und bestimmt die Strom/Spannungskurven (s.Abb.78c).
Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt α zu, d.h., der Einfluß der lokalen Inhomogenitäten ist kleiner. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad wird der Einfluß der Inhomogenitäten größer, d.h., α nimmt ab.
Gegenüber dem passiven Ti sind die kathodischen Durchtrittsfaktoren kleiner. Das am Ti/TiO_2 bei kleinen Oxidschichtdicken auftretende Abknicken der $\alpha = f(\varepsilon)$ -Kurven kann seine Ursache in einer, z.B. durch Verunreinigungen oder Zwischenterme von TiO verursachten, Veränderung des Leitfähigkeitsmechanismus bei kleinen Überspannungen η haben.

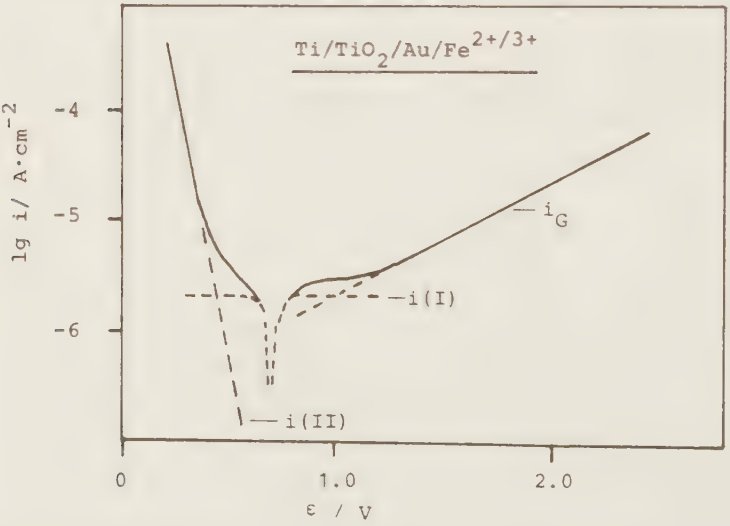

Abb.78c: Modellkurven (qualitativ) des ETR im log i/ε -Diagramm
(i (I) = Kurve an Goldkristalliten (----) ,
i (II)= Kurve am aktivierten Ti/TiO_2 (— —),
i_G = Gesamtstromdichte)

7.4.4 Konzentrationsabhängigkeit

In Kap. 5.3.4 wurden bereits die experimentellen Ergebnisse der gemessenen Abhängigkeit

$$i = f(\varepsilon, c, d)$$

dargestellt.
Abb. 79 zeigt die Ergebnisse in einem log i/log c-Diagramm. An einer reinen Metallelektrode (Au) hängt i nach Gl.(97) linear von c ab (m=1).

$$i \sim c^m \qquad (97)$$

Tatsächlich tritt am System $Ti/TiO_2/Au$ kathodisch nur bei kleinen Oxidschichtdicken (d = 3.3 nm) eine geringe Konzentrationsabhängigkeit auf ($m < 0.5$). Bei größeren Schichtdicken ist $m \approx 0$, d.h. nicht von der Konzentration abhängig.

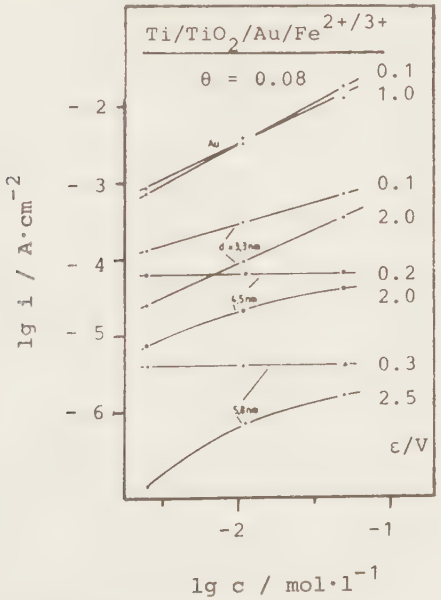

Abb.79: Konzentrationsabhängigkeit des kathodischen (o) und anodischen (●) Redoxstromes am System $Ti/TiO_2/Au$ für verschiedene Oxidschichtdicken und an Au im Vergleich

Anodisch ist die Konzentrationsabhängigkeit größer; sie nimmt jedoch mit zunehmender Oxidschichtdicke ab (m (d=3.3nm)=0.9 auf m(d=4.5nm) = 0.5).
Das Ergebnis erscheint widersprüchlich.
An dem untersuchten Elektrodensystem sind drei Phasengrenzen vorhanden:

$$Ti \;/\; TiO_2 \;/\; Au \;/\; Elektrolyt$$

Zur Vereinfachung der Diskussion gehen wir im folgenden davon aus, daß nur an einer Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt erfolgt.
Die gemessene Schichtdickenabhängigkeit zeigt, daß das Tunneln durch die Oxidschicht, ähnlich wie am passiven Titan, zum Deckmetall geschwindigkeitsbestimmend ist.
Die Konzentrationsabhängigkeit zeigt, daß, ähnlich wie an einer Goldelektrode, die Phasengrenze Deckmetall/Elektrolyt geschwindigkeitsbestimmend ist.
In Abb. 80 sind die unterschiedlichen Fälle qualitativ dargestellt:
Stellt sich an der Elektrode Gleichgewicht ein, d.h., sind die Ferminiveaus des Ti, der Oxidschicht,des Deckmetalles und des Elektrolyten

$$E_{F,M} = E_{F,ox} = E_{F,Au} = E_{F,El} \qquad (98)$$

bei gleicher Energie, so ergibt sich der Potentialabfall an der Elektrode aus dem Potentialsprung zwischen Ti und TiO_2 ($\Delta\varphi_1$), der durch die Differenz der Elektronenaustrittsarbeit gegeben ist /156,157,158/, dem Potentialabfall zwischen TiO_2 und Au ($\Delta\varphi_2$), und dem Potentialabfall in der Helmholtzschicht ($\Delta\varphi_H$) und dem Oxid($\Delta\varphi_{ox}$)(Daten s.Tab.17).

$$\varepsilon = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 + \Delta\varphi_H + \Delta\varphi_{ox} + k = (\varnothing_{Ti} - \varnothing_{TiO_2}) + (\varnothing_{TiO_2} - \varnothing_{Au}) + \Delta\varphi_H + \Delta\varphi_{ox} + k \quad (99$$

Beim Anlegen eines kathodischen Potentials ($\varepsilon_{Fb} < \varepsilon < \varepsilon_o$) tritt unter der Voraussetzung des Gleichgewichts zwischen Deckmetall und Elektrolyt in der Oxidschicht ein Potentialabfall auf (ähnlich wie an einer passiven Titanelektrode),

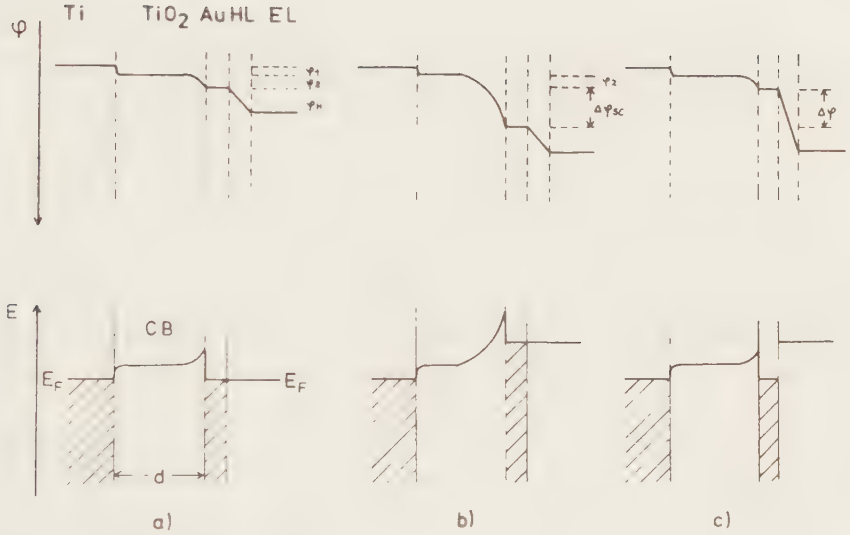

Abb.80: Modell der $Ti/TiO_2/Au$-Elektrode
(Energie der Elektronen E bzw. Potential gegen Abstand)
a) Gleichgewicht zwischen $Ti/TiO_2/Au$ und Elektrolyt
b) Potentialabfall im Oxid, Gleichgewicht Au/Elektr.
c) Potentialabfall im Deckmetall

der zu einer Bandverbiegung führt (s.Abb.80b) und die Potentialabhängigkeit des Redoxstromes erklärt.
Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit ab, die Stromdichte wird kleiner.
Wie in Kap.4.3.2.3 auf Grund der identischen Kapazitätsdaten der Systeme Ti/TiO_2 und $Ti/TiO_2/Au$ gezeigt wurde, ist dieser Fall an der beschichteten Elektrode vorherrschend.
Herrscht an der Phasengrenze Oxid/Deckmetall Gleichgewicht (s.Abb.80c), so ändert sich der Potentialabfall in der Helmholtzschicht wie an einer Metallelektrode. Der ETR ist nicht mehr potential- und schichtdickenabhängig, sondern konzentrationsabhängig und geht bei hohen Stromdichten in den Diffusionsgrenzstrom über.
Ein Modell, das die widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse versucht zu deuten, wird in Kap.7.4.6 vorgestellt.

7.4.5 Temperaturabhängigkeit

Die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Abhängigkeit

$$i = f(\varepsilon, T)$$

sind in Kap.5.3.6 dargestellt.
Kathodisch nimmt der Strom stark mit der Temperatur zu; anodisch tritt erst bei großen Überspannungen eine Zunahme auf. Für den kathodischen ETR ist bei konstantem Potential ε(bzw. konst. Energie E), Tunnelstrecke d_T und Konzentration c die Stromdichte nach Gl.(92) gegeben .
In Abb. 81 sind log i gegen 1/T für verschiedene Potentiale aufgetragen. Abb.82 zeigt das Ergebnis der Auswertung. Die Aktivierungsenergie an der metallbeschichteten Elektrode liegt unter der an der reinen Ti/TiO_2-Elektrode. Für beide Elektroden nimmt beim kathodischen ETR die Aktivierungsenergie mit steigender Überspannung ab.
Die ebenfalls dargestellte Änderung der anodischen Aktivierungsenergie liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit und soll daher in seiner Potentialabhängigkeit nicht näher untersucht werden. Auffällig ist jedoch, daß die Aktivierungsenergie mit $E_a^+ \approx 0.1 - 0.2$ eV in der Größenordnung der Aktivierungsenergie einer Metallelektrode liegt.
Die kathodischen Aktivierungsenergien ($E_a^- = 0.3 - 0.6$ eV) sind dagegen größer; sie sind jedoch kleiner als an der Passivelektrode(s.Kap.7.3.4).
Aus der Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Potential läßt sich nach Gl.(101)

$$dE_a / e\, d\varepsilon = \alpha_- \qquad (101)$$

der Durchtrittsfaktor bestimmen.

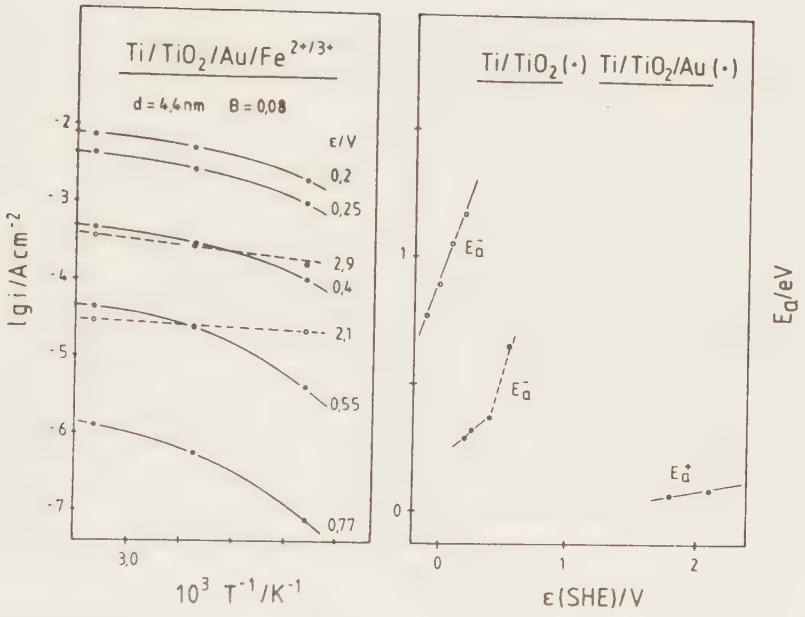

Abb.81: Temperaturabhängigkeit des ETR (Fe^{2+}/Fe^{3+}) am System $Ti/TiO_2/Au$ im Arrheniusplott für verschiedene Potentiale (• kathodischer bzw. o anodischer ETR)

Abb.82: Aktivierungsenergie E_a in Abhängigkeit vom Potential am System Ti/TiO_2 und $Ti/TiO_2/Au$;
(Redoxsystem $Fe^{2+/3+}$, E_a^- , E_a^+ = kathodische bzw. anodische Aktivierungsenergie)

Für die untersuchte Elektrode ergibt sich ein Wert von $\alpha_- \approx 0.6$;er stimmt recht gut mit den Ergebnissen der log i/ε - Messungen von $\alpha_- \approx$ 0.4-0.5 überein.
Vergleicht man die Ergebnisse für die Aktivierungsenergie und die Austauschstromdichte i_o (s.Tabelle 17) mit den an anderen Elektrodensystemen gewonnenen Daten, so läßt sich eine gute Übereinstimmung feststellen.
Wie Trasatti zeigen konnnte /157/, hängt i_o bei Metallen von der Elektronenaustrittsarbeit ab. Für oxidbedeckte Elektroden hängt i_o vom Bandabstand ab /159/(Gl.102a). Wie Schultze /160/

zeigen konnte, muß jedoch die relative Lage zum Gleichgewichtspotential des untersuchten Redoxsystems (ε_o) berücksichtigt werden (Gl.102b).

$$\text{(a)}\quad i_c \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2RT}\right) \qquad \text{(b)}\quad i_c \sim \exp\left(-\frac{E_c - e\,\varepsilon_o}{R\,T}\right) \quad (102)$$

Messungen von Makrides an Ti/TiO_2-Elektroden/151/ sind wegen der gewählten Oxidbildungsbedingungen schlecht vergleichbar. Die Redoxmessungen erfolgten in Fe^{2+}/Fe^{3+} -haltigem Elektrolyten bei gleichzeitiger Oxidschichtbildung. Messungen an anderen Passivschichten, z.B. von Moshtev an Fe/Fe_2O_3/160/, Trasatti an Ta/Ta_2O_5/157/ und Schultze an PtO /142/, bestätigen die Erniedrigung der Austauschstromdichte i_o und die Erhöhung der Aktivierungsenergie E_a im Vergleich zu Metallelektroden.

Metall	ø/eV	log i_o/Acm^2	E_a/eV	System	Literatur	c/m
Pt	5.03	-2.1	0.22	Fe^{2+}/Fe^{3+}	/157/	0.1
Au	4,78	-3.14	0.23	"	/157/	0.1
Ti	4.1	-6.58	0.66	"	/151/	0.1
Ta	4.22	-5.91	0.23	"	/151/	0.1
Fe/Fe_2O_3		-7.0	0.66	$Fe(CN)_6^{3-/4-}$	/161/	0.001
Pt/PtO			0.42-0.61	O^{2-}/O_2	/142,162/	
Au/Au_2O_3		-11.0	0.65-3.0	O_2	/13/	
(d=0.6nm)			(2.0 , ε_oV)			
Ti/TiO_2	4.24	-11.3	0.89-1.9	Fe^{2+}/Fe^{3+}		0.05
(d=1.4nm)			(0 , ε_oV)			
$Ti/TiO_2/Au$		-5.3	0.2 -0.63	"		0.05
(d=1.8nm)			(0 , ε_oV)			

Tabelle 17: Elektronenaustrittsarbeit ø , Austauschstromdichte i_o und Aktivierungsenergie E_a für verschiedene Metalle und Passivelektroden

Die eigenen Messungen an TiO_2-Elektroden (s.Kap.4.2) zeigen das starke isolierende Verhalten der Deckschicht

($i(TiO_2) << i(Me)$; $E_a(TiO_2) >> E_a(Me)$).

Die metallbeschichteten Passivelektroden haben dagegen eine kleinere Aktivierungsenergie und eine größere Austauschstromdichte als TiO_2.

$i(Me) > i(TiO_2/Au) > i(TiO_2)$; $E_a(Me) < E_a(TiO_2/Au) < E_a(TiO_2)$

Eine genauere Untersuchung muß jedoch die Änderung von E_a mit ε und den Einfluß von d_{ox} berücksichtigen.

7.4.6 Modell des Elektronentransfers

Aus den untersuchten Abhängigkeiten

$$\log i = f(\varepsilon, d, c, \Theta, T)$$

ergibt sich zusammenfassend folgendes Bild (s. Tabelle 18):

1. Die Diodencharakteristik des passiven Titans bleibt am metallbeschichteten System erhalten.
2. Der katalytische Effekt beträgt für den kathodischen Strom ungefähr den Faktor 40, für den anodischen Strom ist er größer als 100. Aus der Potentialabhängigkeit ergeben sich kathodische Durchtrittsfaktoren von $\alpha_- = 0.3$ bis 0.6 und anodische Durchtrittsfaktoren von $\alpha_+ = 0.1$ bis 0.2.
3. Kathodisch nimmt die Stromdichte linear um 2 bis 3.7 Zehnerpotenzen pro nm mit der Dicke der Raumladungsrandschicht ab. Anodisch konnte nur die Abhängigkeit von der Gesamtoxidschichtdicke mit 1-4 Zehnerpotenzen pro nm bestimmt werden.

1 Allgemein	Diodenverhalten	$i_- > i_+$
2 $i = f(\varepsilon)$	Katalytischer Effekt	$i_- \geq 40\, i_-(TiO_2)$ $\quad i_+ > 100\, i_+(TiO_2)$
	Durchtrittsfaktor	$\alpha_- = 0{,}3 - 0{,}6$ $\quad \alpha_+ \sim 0{,}1 - 0{,}2$ (TiO_2: $\alpha_- = 0{,}6 - 0{,}9$)
3 $i = f(d)$	$\partial \lg i / \partial d = f(\varepsilon)$	Kath.: 2 - 3,7 /nm ($d = d_{SC}$) (TiO_2: 5 - 11 / nm, $d = d_{SC}$) Anod.: 1,1 - 4 /nm ($d = d_{ox}$)
4 $i = f(\varepsilon, \Theta)$	$i \sim \Theta^n$	$\Theta < 0{,}3 \quad n < 1$ $\Theta = 0{,}3 \rightarrow 1 \quad n > 1$
5 $i = f(\varepsilon, c)$	$i \sim c^m$	Kath.: $m \approx 0$ $\quad m \approx 1$ (TiO_2) Anod.: $m = f(d) < 0{,}5$
6. $i = f(\varepsilon, T)$	Aktivierungsenergie	E_a^- ($\varepsilon = 0 \rightarrow \varepsilon_0$) = 0,2 - 0,6 eV; E_a^+ ($\varepsilon = 2 \rightarrow 3V$) = 0,1 - 0,2 eV E_a^- ($\varepsilon = 0 \rightarrow \varepsilon_0$) = 0,9 - 1,8 eV ($TiO_2$)

Tabelle 18: Übersicht über die Ergebnisse der Redoxmessungen ($Fe^{2+/3+}$) am System $Ti/TiO_2/Au$;
($i = f(\varepsilon, d, \Theta, c, T)$)

4. Die Stromdichte sollte linear mit dem Bedeckungsgrad zunehmen. Bis zu Bedeckungsgraden von $\Theta = 0.3$ ist n jedoch kleiner als 1. Bei höheren Bedeckungsgraden wird n wegen des Zusammenwachsens von Keimen größer als 1. Bei fast vollständiger Bedeckung nimmt die Stromdichte bis auf Werte an einer reinen Goldelektrode zu; diese sind dann jedoch diffusionskontrolliert.
5. Die kathodischen Stromdichten sind auf Grund des Gleichgewichtes zwischen Gold und dem Redoxelektrolyten weitgehend konzentrationsunabhängig. Die anodischen Ströme sind dagegen konzentrationsabhängig, jedoch nur halb so groß wie es dem Konzentrationsunterschied entspräche.
6. Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit wurden die Aktivierungsenergien bestimmt. Kathodisch liegen sie je nach Potential zwischen 0.2 und 0.6 eV. Sie sind damit deutlich kleiner als am reinen TiO_2. Die anodischen Aktivierungsenergien liegen bei 0.1-0.2 eV.

Die Ergebnisse lassen sich in Gl. 102a zusammenfassen:

$$\lg \frac{i_{\pm}}{i_o} = - \frac{d_{RRS}(\varepsilon)}{d_o} + \frac{\alpha_{\pm} zF|(\varepsilon-\varepsilon_o)|}{2.3RT} - \frac{E_a^o(\varepsilon)}{2.3RT} + \lg c^m + \lg \Theta_{Au}^n \qquad (102a)$$

Sowohl die Oberflächenuntersuchungen als auch verschiedene experimentelle Daten zeigen (gleichzeitige Konzentrations- und Schichtdickenabhängigkeit, große Aktivierung der Elektrode bei kleiner Bedeckung),daß der Elektronentransfer nicht an einer homogenen Elektrodensystem abläuft.
Die Oxidelektrode besitzt unterschiedlich aktive Zentren.
In Abb. 83 sind die verschiedenen Möglichkeiten qualitativ dargestellt.
Die Metallabscheidung markiert Oberflächenbereiche, die eine bessere Leitfähigkeit durch die Schicht ermöglichen. Die verschiedenen Metallzentren werden sich im Hinblick auf ihre katalytische Wirksamkeit unterscheiden. In tiefen Rissen der

Oxidschicht (s.Abb 83 a) ist die, den ETR begrenzende, Schichtdicke d sehr klein, so daß direkte Tunnelprozesse möglich werden. Ähnliche Überlegungen wurden von Vermilyea /163/ zur Deutung der Leitfähigkeit für dickere Oxide herangezogen.
Die bei der Repassivierung der Oxidelektrode erfolgende Isolation von direkt kontaktierten Au-Keimen kann zum Verbleib von Metallclustern in der Oxidschicht führen, und so einen ETR nach einem Resonanztunnelmechanismus begünstigen /164/ (Abb. 83b). Andere Metallzentren befinden sich direkt auf der Oxidoberfläche (Abb.83c,d). Da bereits geringe Metallbedeckungsgrade eine Stromdichtezunahme verursachen, können diese einen besseren Elektronenaustausch mit dem Elektrolyten bewirken. Die Messungen von Gerischer /100/ an mit Pt aktivierten CdS-Einkristallelektroden zeigen ebenfalls die Wirkung von geringen Metallmengen . Die dort angegebenen, aus der Abscheidungsladung berechneten, Bedeckungsgrade sind jedoch irreführend, da die Bildung von Kristallkeimen, und damit die Herabsetzung des tatsächlichen Bedeckungsgrades, unberücksichtigt blieb.
Der Gesamtstrom setzt sich zusammen aus den Einzelstromdichten der verschiedenen aktiven Zentren.

$$i = i = i_{TiO_2} + i_A + i_B + i_C + i_D \qquad (103)$$

Die verschiedenen Zentren sind unterschiedlich stark am Gesamtstrom beteiligt.

$$\Theta = 1 - \Theta_{TiO_2} + \Theta_A + \Theta_B + \Theta_C + \Theta_D \qquad (104)$$

Aktive Zentren vom Typ A werden eine metallähnliche Strom/Spannungscharakteristik haben.

$$i_d = i_I = i_A = f\ (\Theta_I, c, T) \qquad (105)$$

Zentren, die eine ausreichend dicke Oxidschicht $d > d_{fl}$ vom Ti trennt, zeigen eine dem Verhalten einer Passivelektrode

ähnliche Charakteristik.

$$i_{II} = i_{(B,C,D)} = f\ (\varepsilon, d, \Theta_{II}, T) \qquad (106)$$

Reduziert man das Modell auf diese beiden Formen der Strom/Spannungscharakteristik (s.Abb.78c), so gilt:

$$i = \Theta_I \cdot i_I + \Theta_{II} \cdot i_{II} + (1-\Theta) \cdot i_{TiO_2} \qquad \Theta = \Theta_I + \Theta_{II} \qquad (107)$$

Die Zahl der Zentren vom Typ A ist sehr gering. Geht man davon aus, daß diese Zentren vor der Repassivierung als Oxidations/Reduktionsladung nachgewiesen werden können, so ist ihre Zahl nach der Repassivierung kleiner als

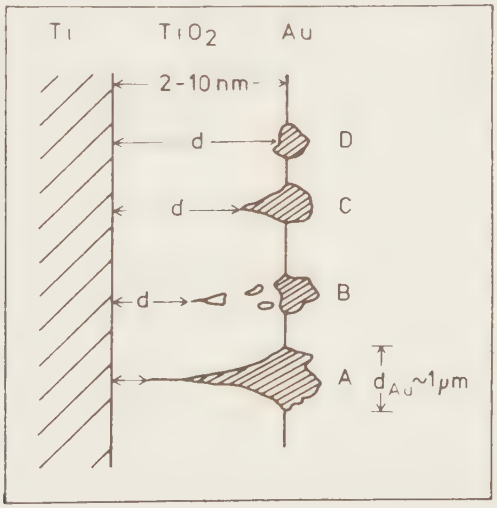

Abb.83: Modell der Metallbeschichtung auf Ti/TiO_2
A: Keime in Rissen
B: Repassivierte Keime
C: Keime mit geringer Eindringtiefe
D: Oberflächenkeime

die experimentelle Nachweisempfindlichkeit von $Q_{Red} \geq 10^{-7}$ C/cm^2 ($\theta < 10^{-4}$).

Für die beiden verschiedenen Typen von Zentren muß jeweils ein anderes Bandschema zur Deutung des ETR herangezogen werden. Die bereits in Kap. 7.4.4 diskutierten Möglichkeiten des ETR sind beide an dem untersuchten Elektrodensystem $Ti/TiO_2/Au$ in Überlagerung zu finden.

In Abb. 84 sind die unterschiedlichen Verhältnisse an den aktiven Zentren für die Fälle des Flachbandpotentials ($\varepsilon = \varepsilon_{fb}$) , kathodische Überspannung ($\varepsilon_{fb} < \varepsilon < \varepsilon_o$) und anodische Überspannung ($\varepsilon > \varepsilon_o$) qualitativ dargestellt.

1. Im Bereich des Flachbandpotentials ist die gemessene Stromdichte am größten. Der kathodische ETR wird unter diesen Bedingungen, ähnlich wie an einer passiven Titanelektrode, nach einem Leitungsbandmechanismus ablaufen.
   Die Erhöhung der Stromdichte im Vergleich zum passiven Titan wird durch die größere Termdichte des Deckmetalles (Au) im Vergleich zu einem Redoxelektrolyten erklärt.

$$D(E) = \sum n(Au) = 5.9 \cdot 10^{22} >> \sum n(Fe^{2+/3+}) = 3.0 \cdot 10^{19} \; / \; eV^{-1} cm^{-3} \quad (108)$$

   Die Metallkeime wirken dabei wie Oberflächenzustände, die wegen ihrer energetischen Lage unterhalb der Leitungsbandkante eine bessere Wechselwirkung zwischen der halbleitenden Oxidschicht und dem Elektrolyten ermöglichen.
   Ähnliche Effekte sind von Gerischer und Mattes /165/ an p-leitenden GaAs und von Gerischer, Pettinger et.al /100/ an CdSe/Pt gefunden worden und im Sinne der Wirkung von Oberflächenzuständen gedeutet worden.
   Unter diesen Bedingungen gilt für den ETR am System $Ti/TiO_2/Au$

$$i(II) > i(I) > i(TiO_2)$$

   d.h., der Gesamtstrom ist durch den ETR über Zentren vom Typ II gegeben $i_G \approx i_{II}$.
   Die vorhandene Schichtdickenabhängigkeit ist am Flachbandpotential jedoch wenig ausgeprägt. Die Stromdichte hängt von

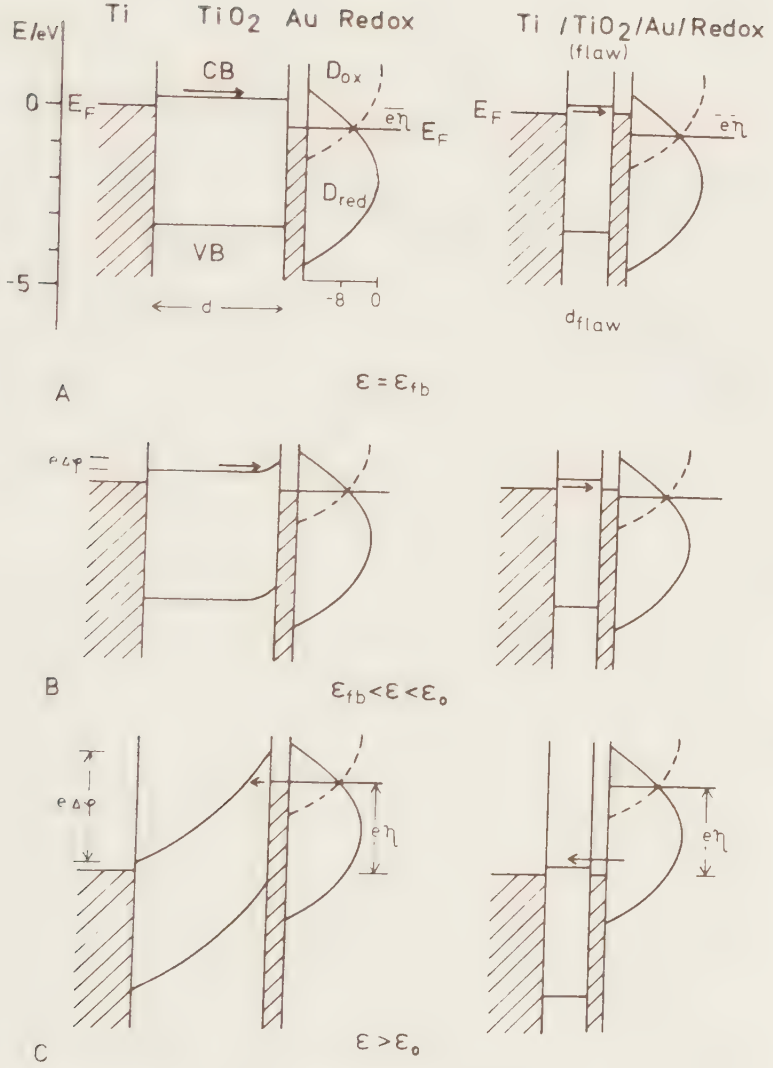

Abb.84: Bandmodell des ETR am System $Ti/TiO_2/Au$;
(an der homogenen Oxidschicht und an Rissen,
$e\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ Überspannung, Abk. s.Abb.68)

der Termdichte D_{ox} und bei vollständiger Entladung von N_D von der kleiner werdenden Donatorenkonzentration ab.

2. Bei positiver Bandverbiegung $\Delta\varphi = \varepsilon - \varepsilon_{Fb} > 0$ kommt es in der Oxidschicht zur Ausbildung einer Raumladungsrandschicht, die die Tunnelwahrscheinlichkeit W_T und damit die Stromdichte i herabsetzt. Mit zunehmendem Potential $\varepsilon_{fb} < \varepsilon < \varepsilon_o (Fe^{2+}/Fe^{3+})$ nimmt die Stromdichte ab; die Aktiverungsenergie nimmt zum Gleichgewichtspotential hin zu.
Der Anteil des Stromes, der über "flaws" abläuft, wird sich mit zunehmendem Potential erhöhen. Das Auftreten von zwei Steigungsbereichen im log i = f (ε , d) Diagramm, sowie die einer Metallelektrode ähnlichen log i/ε -Kurven im Bereich kleiner Überspannungen $\eta = \pm 0.2$ V und die Änderung von α mit dem Potential deuten darauf hin.

Eine Konzentrationsabhängigkeit ist nicht vorhanden, da der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt das Tunneln der Elektronen durch die Raumladungsrandschicht ist.

Bei sehr dünnen Oxidschichten (d < 3.3 nm) kann die Zahl der tiefergreifenden Zentren wegen der höheren Inhomogenitäten der Oxidschicht größer sein und einen geringen Einfluß auf den Gesamtstrom haben, so daß eine kleine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet wird.

3. Für den anodischen ETR ($\varepsilon > \varepsilon_o(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ nimmt die Bandverbiegung zu. Die Raumladungsrandschicht reicht tiefer in die Oxidschicht hinein. Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird kleiner, und die Stromdichte i(II) kommt in vergleichbare Größenordnung wie der ETR über die Oxidrisse (d_{flaw}) i (I). Die gemessene Stromdichte i setzt sich damit aus beiden Anteilen zusammen:

$$i(I) \sim \Theta_I \cdot i_o(I) \cdot W_T(d_{fl}) \approx i(II) \sim \Theta_{II} \cdot i_o(II) \cdot W_T(d_{RS}) > i(TiO_2)$$

Die verbleibende Restoxidschichtdicke $d_{fl} = f(d_{ox})$ ist von der Oxidschichtdicke abhängig. Damit wird die Konzentrationsabhängigkeit des anodischen ETR mit zunehmender Oxidschichtdicke kleiner.

Der untersuchte ETR an den $Ti/TiO_2/Au$-Elektroden läuft nach einem vom Potential ε, der Oxidschichtdicke d und der Metallbedeckung Θ abhängigen kombinierten Leitungsmechanismus über das Leitungsband und über Oxidrisse ab.
Eine klare Zuordnung zu einem der in 7.1 beschriebenen Leitungsmodelle ist nicht möglich.
Wie in der Diskussion gezeigt, ist das Tunneln der Elektronen durch die Raumladungsrandschicht bzw. die Restoxidschicht d_{fl} das bestimmende Element des ETR. Am besten ist daher, unter Berücksichtigung der Inhomogenität der Leitungsvorgänge, eine Beschreibung mit Hilfe des Gurney-Gerischer-Modelles möglich.

7.4.7 Folgerungen

Aus den Ergebnissen lassen sich einige allgemeine Aussagen über die Eigenschaften von dünnen Passivschichten ableiten.
Die Vorstellung einer homogenen, d.h. an allen Stellen der Oberfläche gleich dicken Oxidschicht, kann nicht weiter aufrecht erhalten werden.
Die Stabilität der dünnen Passivschichten hängt von experimentellen Bedingungen ab. Bei Potentialen $\varepsilon << \varepsilon_p$ wird die Schicht zunehmend destabilisiert.
Am passiven Hafnium führt dieses bei $\varepsilon < \varepsilon_p$ zu lokalen Rissen in der Schicht, an denen Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung möglich werden. Solange die Passivschichtstörungen nicht groß sind, kann durch Anlegen des Schichtbildungspotentials (ε_p) die Oxidschicht repassiviert werden.

Am passiven Titan markieren die Kristallite ebenfalls Oxidschichtinhomogenitäten. Bei negativem Potential ($\varepsilon < -0.8$ V) kommt es zu einer Schichtreduktion. Eine alternative Erklärung für die Inhomogenitäten der Oxidschicht ist das Vorhandensein einer inhomogenen Donatoren-

konzentration oder einer partiellen Reduktion. Lokal auftretende Ti^{3+}-Ionen führen dann zu einer erhöhten lokalen Leitfähigkeit durch die Schicht.
Daneben können auch mechanische Spannungen zwischen der dünnen Oxidschicht und dem Metall zu Rissen in der Schicht führen. Wie Gerischer et.al./166/ für dickere TiO_2 -Schichten ($d \approx 60$ nm) nachweisen konnten, treten auf Grund des Pilling-Bedworth-Verhältnisses ($r > 1$ /167/) des Ti und TiO_2 mechanische Spannungen in den Schichten auf, die zu Rissen in dem Oxid führen können. Neuere Untersuchungen von Mc Aleer und Peter /33/ an dickeren Titanpassivschichten (ε_p = 10 - 40 V) bestätigen die Instabilität der Schichten, die z.B. bei einer potentiodynamischen Messung in 1 m H_2SO_4 bis 40 V im Rücklauf (bei 20 V), einen Zusammenbruch des isolierenden Verhaltens der Schicht beobachten, und dieses durch das Auftreten von Rissen in der Oxidschicht bei abnehmender Feldstärke erklären.
Ausgehend von diesem Modell der Oxidschicht, sollten sich die Inhomogenitäten auf das elektrochemische Verhalten auswirken.
Es ist anzunehmen, daß ein Zusammenhang zwischen den Inhomogenitäten der Oxidschicht und dem Korrosionsverhalten, speziell der lokalen Korrosion, besteht.Genauere Aussagen sind jedoch erst nach weiteren Messungen möglich.

Bei Messungen des ETR und der Elektrodenkapazität an den Passivschichten ist ein Einfluß der Inhomogenitäten schwer nachzuweisen. Die Kapazität ist als integrale Meßmethode zu unempfindlich. Der ETR wird an der Passivschicht überwiegend durch einen Tunnelprozeß, z.B. am Ti/TiO_2 durch die Raumladungsrandschicht, kontrolliert. Erst, wenn der Anteil des Teilstromes i_{flaw}, der über die Risse abläuft, überwiegend den Gesamtstrom bestimmt, ist der Einfluß der Inhomogenitäten nachweisbar.
Am passiven Hf und am passiven Titan wird dieses nicht beobachtet. Erst, wenn der ETR durch einen "Verstärkungs-

effekt" (H_2-Entwicklung, Metallabscheidung durch Autokatalyse) an den Inhomogenitäten beschleunigt wird, sind diese nachweisbar.

Je nach Qualität der Risse führt dieses am System $Hf/HfO_2/Au$ zu einem ausschließlichen ETR über die Risse, d.h. einer metallähnlichen Strom/Spannungscharakteristik und am System $Ti/TiO_2/Au$ zu einem überlagerten Leitungsmechanismus über die TiO_2 -Oberfläche, über Metalloberflächenzustände und über Risse.

Bei der Untersuchung des ETR an anderen Systemen, z.B. Einkristallen /100/ oder dotierten Passivschichten /164/, muß daher überprüft werden, ob nicht auch dabei die Leitfähigkeit durch Inhomogenitäten bestimmt wird.

An Einkristallen können durch die Vorbehandlung (Wasserstoffreduktion bei erhöhter Temperatur) Inhomogenitäten entlang von Schraubenversetzungen entstehen. Elektrochemisch mit Edelmetall dotierte Schichten unterscheiden sich nur dann von den Diodensystemen, wenn die Größe der Metallkeime sehr viel kleiner ist als die Oxidschichtdicke /164/. Messungen an $Ta/Ta_2O_5/In$-Elektroden /8/ zeigen eine sehr große Streuung der log i/ε -Werte für das Redoxsystem H_2/H^+ , die von Yoneyama mit Inhomogenitäten in den Oxidschichten erlärt werden.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften von metallbeschichteten Passivelektroden des Hafniums und Titans untersucht.
Ausgehend von umfangreichen Untersuchungen der Passivschichtbildung am bisher wenig untersuchten Hafnium und am Titan, wurden die elektronischen Eigenschaften der Passivschicht durch Kapazitäts- und ETR-Messungen charakterisiert.
Die Oxidbildung an Hafnium und Titan verläuft nach einem Hochfeldmechanismus. Auf Hf bildet sich ein isolierendes Oxid mit einer DK = 14 (r = 1.5) und einem Bandabstand von E_g = 5.2 eV. Titan besitzt eine n-leitende Passivschicht mit einer DK = 14 (r = 1.5), einem Flachbandpotential von ε_{Fb}= 0.04 V, einem Bandabstand E_g = 3.2 eV und einer, von der Oxidschichtdicke abhängigen, Donatorenkonzentration $N_D = 5 - 11 \cdot 10^{20}$ /cm^3 .
Die Ergebnisse der Elektronentransfermessungen lassen sich mit Hilfe der Gurney-Gerischer-Theorie erklären.
Die isolierende Passivschicht des HfO_2 verhindert wegen der großen Tunnelstrecke d_T einen Elektronentransfer nach einemouter-sphere-Mechanismus. Lediglich bei einer Beschleunigung durch einen autokatalytischen Mechanismus sind Reaktionen, wie die Metallabscheidung und die Wasserstoffentwicklung, an Inhomogenitäten der dünnen Oxidschicht möglich.
Am n-leitenden Ti/TiO_2 sind dagegen Elektronentransferreaktionen möglich. Die Strom/Spannungskurven zeigen eine Diodencharakteristik (große kathodische Stromdichten mit Durchtrittsfaktoren von α_- = 0.6 - 0.8; anodisch treten keine meßbaren Stromdichten auf ($i_+ < 10^{-7}$ A/cm^2)).
Direkte Tunnelprozesse vom Titan zum Redoxelektrolyten sind auf kleine Oxidschichtdicken (d < 2 nm) beschränkt und können daher beim untersuchten System (d = 1.3 -8.5 nm) ausgeschlossen werden.
Der ETR verläuft nach einem Leitungsbandmechanismus. Der

kathodische ETR erfolgt dabei von den besetzten Termen D_b^{ox} im Oxid durch Tunneln durch die Raumladungsrandschicht (mit der Tunnelwahrscheinlichkeit W_T) zu den unbesetzten Termen im Redoxelektrolyten D_u^L . Mit abnehmender Überspannung , d.h. mit zunehmendem Potential, wird die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit die Stromdichte i_- kleiner.
Verglichen mit dem ETR an einer Metallelektrode (z.B. Au), an der der Elektronenaustausch durch die Helmholtzschicht schnell gegenüber dem Transport der Ionen in der Lösung erfolgt, und die Stromdichte daher diffusionskontrolliert und potentialunabhängig ist ($i_d(Au) = 2 \cdot 10^{-2}$ A/cm^2 bei c = 0.05 m), ist die Austauschstromdichte am System Ti/TiO_2 sehr viel kleiner ($i_o \approx 10^{-8}$ bis 10^{-9} A/cm^2 bei c = 0.05 m), die Aktivierungsenergie groß ($E_a > 0.9$ eV) und die Konzentrationsabhängigkeit linear (m_- (Fe^{3+}) ≈ 1).
Der anodische ETR ist auf Grund der großen Tunnelstrecken vernachlässigbar klein.
Daneben kann der ETR über tieferliegende Donatorenterme und Oberflächenzustände, z.B. nach einem Resonanztunnelmechanismus, eine Rolle spielen.

Zur Herstellung edelmetallbeschichteter Hf/HfO_2 - und Ti/TiO_2 - Elektroden wurde Au unter potentiostatischen oder galvanostatischen Bedingungen auf den Passivschichten abgeschieden.
Das Edelmetall kann z.B. bei einem potentiodynamischen Sweep als Oxidations- und Reduktionspeak nachgewiesen werden. Der Bedeckungsgrad an Edelmetall (Θ) kann nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden:

- aus dem Vergleich der Reduktionsladung am beschichteten System mit einer Au-Elektrode;
- aus der Goldabscheidungsladung mit Hilfe der aus REM-Aufnahmen bestimmten Keimzahl nach einem Halbkugelmodell;
- aus quantitativen XPS-Messungen;
- aus Kapazitätsmessungen
- und aus dem Vergleich des Diffusionsgrenzstroms am beschich.-

teten System mit einer Au-Elektrode.
Das Gold bildet dreidimensionale Kristallite, die gleichmäßig über die Oberfläche verteilt und dendritenartig aufgefächert sind. Bei einer Goldabscheidungsladung von z.B. $Q_{Au} = 0.3\ C \cdot cm^{-2}$ ergibt sich eine Bedeckungsgrad $\Theta_B = 0.22$; von den Kristalliten sind nur ca. 1% elektrochemisch aktive Zentren.
Eine Repassivierung,d.h., Anlegen des Schichtbildungspotentials ε_p nach der Metallabscheidung, führt am $Ti/TiO_2/Au$ zu einem Wiederaufbau der Oxidschicht, die die gleichen halbleitenden Eigenschaften (aus Kapazitätsmessungen bestimmt) hat wie die reine Passivelektrode; am $Hf/HfO_2/Au$ ist eine Repassivierung der Schicht nur sehr begrenzt möglich.

Bei Redoxmessungen zeigen die metallbeschichteten Elektroden gegenüber den Passivelektroden eine deutlich erhöhte Stromdichte.

$$i\ (Me/MeO_2) << i\ (Diode) < i\ (Au)$$

Im Fall einer idealen Diode, d.h.einer homogenen Metallbedeckung der Oxidoberfläche, kann die Katalyse des ETR durch eine Zunahme der Elektronenterme an der Phasengrenze Oxid/Metall erklärt werden. Die Termdichte nimmt dabei gegenüber dem Redoxelektrolyten von $\sum n = 3 \cdot 10^{19}\ /cm^{-3}$ für Fe^{2+}/Fe^{3+} im Fall der Goldbeschichtung auf $6 \cdot 10^{22}\ /cm^{-3}$ zu.
Am System Hf/HfO_2 sollte trotz der Termdichteerhöhung jedoch kein ETR ablaufen, da bereits nach dem Abätzen der Oxidschicht die Restoxidschicht $d_o = 4.1$ nm so dick ist, daß ein Elektronenaustausch unwahrscheinlich ist.
Tatsächlich markieren die Goldkristallite jedoch Inhomogenitäten in der Oxidschicht, an denen die Leitfähigkeit lokal stark heraufgesetzt ist.
Am System $Hf/HfO_2/Au$ erfolgt der ETR fast ausschließlich über die Metallzentren. Die Strom/Spannungskurven sind

daher wie an einer Metallelektrode diffusionskontrolliert; mit zunehmendem Bedeckungsgrad Θ steigt die Zahl der aktiven Zentren und damit i an und die Aktivierungsenergie ist klein ($E_a \approx 0.1 - 0.2$ eV).
Am passiven Titan führt die Metallbeschichtung ebenfalls zu einer Aktivierung der Elektrode. Selbst bei kleinen Bedekkungsgraden Θ ist das Produkt $\Theta \cdot D$ (Au) sehr viel größer als die Termdichte des Redoxelektrolyten. Nach der Repassivierung, d.h. dem Anlegen des Oxidbildungspotentials nach erfolgter Goldabscheidung, sind kurzschlußartige Metallkontakte zwischen dem Deckmetall durch das Oxid zum Ti weitgehend auszuschließen.
Die Strom/Spannungskurven zeigen wie an reinen passiven Titanelektroden eine Diodencharakteristik. Der ETR läuft, ähnlich wie an der Passivschicht, nach einem Leitungsbandmechanismus ab.
Kathodisch tunneln die Elektronen von den besetzten Termen D_b^{ox} im Oxid durch die Raumladungsrandschicht zu den unbesetzten Termen im Au. Der anodische ETR ist wegen der größeren Tunnelstrecke durch die Raumladungsrandschicht bei höheren Potentialen kleiner ($i_+ < i_-$), jedoch gegenüber dem reinen TiO_2 stark erhöht. Die Aktivierungsenergie ist gegenüber dem ETR am System Ti/TiO_2 mit $E_a^- > 0.6$ eV herabgesetzt, anodisch ist E_a^+ mit 0.1 - 0.2 eV in der Größenordnung wie an Metallelektroden. Mit zunehmender Oxidschichtdicke werden die Tunnelstrecken größer und die gemessene Stromdichte (i_-, i_+) kleiner.
Das Auftreten der Konzentrationsabhängigkeit, vor allem der anodischen Stromdichten, und das Abknicken der log i/ε-Kurven symmetrisch zum Gleichgewichtspotential bei kleinen Überspannungen ($\eta < \pm 0.2$ V) zeigen, daß auch am System $Ti/TiO_2/Au$ Inhomogenitäten eine Rolle beim ETR spielen. An den Inhomogenitäten ist die Stromdichte durch Diffusion begrenzt.
Die gemessenen Strom/Spannungskurven setzen sich daher aus dem ETR über die homogene Oxidschicht (bestimmend bei dicken Oxidschichten, hohen Überspannungen und mittleren

Bedeckungsgraden) ,sowie dem ETR über Inhomogenitäten (wichtig bei kleinen Oxidschichtdicken, kleinen Überspannungen und großen Bedeckungsgraden) zusammen.

Mit Hilfe der Metallbeschichtung von Passivelektroden läßt sich deren elektrochemisches Verhalten, besonders die Strom/Spannungscharakteristik, gezielt beeinflussen. Bereits geringe Edelmetallbeschichtungen zeigen einen katalytischen Effekt, d.h., sie führen zu einer Erhöhung der Stromdichte bzw. zur Erniedrigung der Überspannung. Beschichtete Oxidfilme eignen sich daher als modifizierte Elektroden, vorausgesetzt, daß die Langzeitstabilität auch für einen praktischen Einsatz ausreichend ist.

9. LISTE DER SYMBOLE

A	Richardson-Konstante
a	Sprungabstand der Ionen bei der Oxidbildung
b	Konstante der Tafelgleichung
c	Konzentration des Elektrolyten
c_{ox}, c_{Red}	oxidierbare bzw.reduzierbare Komponente
C	Kapazität
C_H	Helmholtzkapazität
C_{ox}	Oxidkapazität
CB	Leitungsband
D	Verteilungsfunktion der Elektronen
$D^{M,L}$	-im Metall bzw. Elektrolyten
$D_{b,u}$	-der besetzten bzw. unbesetzten Terme
DK	Dielektrizitätskonstante
D	- des Vakuums
d	Schichtdicke
d_{ox}	- des Oxides
$d_{sc} = d_{RRS} = d_{RS}$	- der Raumladungsrandschicht
d_T	Tunnelstrecke
d_{fl}, d_{flaw}	Restoxidschichtdicke an flaws
e	Elementarladung
$\vec{E}$	Elektrische Feldstärke
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
E_a^o	- am Gleichgewichtspotential

ΔE_b	Barrierenenergie
$E_{M,ox}$	Energie am Maximum der Verteilungsfunktion
$E_{M,Red}$	des Elektrolyten
E_B	Bindungsenergie der Elektronen
E_F	Energie am Ferminiveau
E_C	Energie des Leitungsbandes
E_C^s, E_C^b	- elektrolytseitig, metallseitig
E_g	Bandabstand
Fl	Fläche
F	Faradaykonstante
F_{Au}	Umrechnungsfaktor für Au-Ladung
h	Planck´sches Wirkungsquantum
I	Stromstärke
I	Intensität
i	Stromdichte
i_+, i_-	- anodisch und kathodisch
i_{ETR}	- des ETR
i_{Kor}	- der Korrosion
i_{ox}	- der Oxidbildung
i_{RP}	- der Repassivierung
i_{O_2}	- der Sauerstoffentwicklung
i_{H_2}	- der Wasserstoffentwicklung
i_o	Austauschstromdichte
K	Keimzahl
K	Konstante
L_D	Debye-Länge

M	Molekulargewicht
m	Exponent der Konzentratonsabhängigkeit
MS	Monoschicht
N	Teilchenzahl
N_D	Donatorenkonzentration
n	Exponent der Θ - Abhängigkeit
Q	Ladung
Q_{ox}	- der Oxidbildung
Q_{Au}	- der Goldabscheidung
Q_{Red}	- der Goldreduktion
r	Rauhigkeitsfaktor
R	allgemeine Gaskonstante
R	Widerstand
T	Temperatur
T	Transmission
t	Zeit
U	Spannung
VB	Valenzband
W	Wahrscheinlichkeit
W_T	Tunnelwahrscheinlichkeit
X	Lampenintensität
Z	Impedanz
z	Ladungszahl

α_+, α_-	Durchtrittsfaktor (anodisch, kathodisch)
ε	Elektrodenpotential
ε (SHE)	- bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode
ε (HESS)	- bezogen auf die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung
ε_P	Schichtbildungspotential
ε_c	Gleichgewichtspotential
ε_{Fb}	Flachbandpotential
θ	Bedeckungsgrad
$\theta_{c,B,R,v}$	- bestimmt aus der Kapazität, REM-Aufnahmen, der Reduktionsladung, aus Vakuummessungen
λ	Solvensreorganisationsenergie
λ_{El}	Elektronenausdringtiefe
η	Überspannung
ρ	Dichte
σ	Fotoionisationsquerschnitt
χ	Elektronenaustrittsarbeit
φ	Potential
φ_{ox}	Potentialabfall im Oxid
φ_H	Potentialabfall in der Helmholtzschicht
φ	Phasenwinkel
Ω	Raumwinkel

10. LITERATURVERZEICHNIS

1 D.Bergner, J.W.Kühne von Burgsdorff
Chem.-Ing.-Tech.52,429(1980)

2 K.D.Allard, M.Ahrens, K.E.Heusler
Werkst.und Korr., 9, 694 (1975)

3 U.Stimmng
Dissertation, Freie Universität Berlin (1979)

4 Chr.Bartels, J.W.Schultze, U.Stimming, M.A.Habib
Electrochim.Acta 27,129 (1982)

5 M.S.El-Basiouny, A.M.Bekheet, M.M.Hefny
Corrosion 35, 566 (1979)

6 A.Fujishima, K.Honda
Nature 238, 37 (1972)

7 K.E.Heusler, K.S.Yun
Electrochim.Acta 22, 977 (1977)

8 H.Yoneyama, K.Ochi, H.Tamura
J.Appl.Electrochem. 6, 283 (1976)

9 C.A.Mead
in "The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors" 1, 287 (1972)
J.W.Diuggle, M.Dekker Inc.,New York (1972)

10 L.Young
Mod.Aspects 4, 176 (1966)

11 C.H.Hamnn, W.Vielstich
"Elektrochemie I,II"
Verlag Chemie, Weinheim, 1981

12 A.Many, Y.Goldstein, N.B.Grover
"Semiconductor Surfaces"
North-Holland Publ.Comp.,Amsterdam (1965)

13 M.M.Lohrengel
Dissertation, Freie Universität Berlin (1977)

14 C.Bartels
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1979)

15 W.J.Teggart
"The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals"
Pergamon Press, London (1959)

16 P.J.Holmes
"The Electrochemistry of Semiconductors"
Academic Press, London (1962)

17 C.Bartels, J.W.Schultze
in "Nucleare Entsorgung"Bd.1,193, (1981)
Verlag Chemie, Weinheim (1981)

18 N.Baba
J.Less-Common Metals 43,295 (1975)

19 L.Young
"Anodic Oxide Films", Academic Press, New York (1961)

20 D.A.Vermilyea
J.appl.Physics 36,3663 (1965)

21 K.E.Heusler, M.Schulze
Electrochim.Acta 20, 237 (1975)

22 R.D.Misch, E.S.Fisher
J.Electrochem.Soc. 103, 153 (1956)

23 R.D.Misch, W.E.Ruther
J.Electrochem.Soc. 100, 531 (1953)

24 Ir. und P.van Rysselberghe, H.A.Lohansen, G.B.Adams
J.Electrochem.Soc. 104, 339 (1957)

25 M.Pourbaix
"Atlas d´Equilibres Electrochimiques"
Gautiers-Villars, Paris (1963)

26 P.van Rysselberghe
J.Electrochem.Soc. 106, 355 (1959)

27 N.Hackerman, O.B.Cecil
J.Electrochem.Soc. 101, 421 (1954)

28 A.N.Saxena, K.L.Mittal
J.appl.Physics 46, 2788 (1975)

29 F.Huber
J.Electrochem.Soc. 115, 203 (1968)

30 H.Schmieder, W.Comper, H.Goldacker, S.Leistikow
N.Pötschke, H.P.Sattler
Berichte des Kernforschungszentrums Karlsruhe
KfK 2940 (1980)

31 W.Seelmann-Eggebert, G.Pfennig, H.Münzel
"Nuklidkarte", Gersbach, München (1974)

32 E.Warnecke, H.Schmieder, W.Comper, M.Pötschke
in Baumgärtner (Ed) "Chemie der Nuklearen Entsorgung"
K.Thiemig Verlag, München (1978)

33 J.F.McAleer, L.M.Peter
J.Electrochem.Soc. 129, 1252 (1982)

34 J.Davies, B.Domeij, J.P.S.Pringle, F.Brown
J.Electrochem.Soc. 112, 675 (1965)

35 W.L.Anlgren, S.O.Sari
Surface Sci. 76, 148 (1978)

E.Fromm, O.Meyer
Surface Sci. 74, 259 (1978)

37 E.Fromm, V.Bauder
Thin Solid Films 33, 323 (1976)

38 M.Hansen
"Constitution of Binary Alloys"
Mc Graw Hill, New York (1958)

39 C.Binder
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1980)

40 [illegible]
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 75, 470 (1971)

41 H.H.Strehblow, B.Titze
Corrosion Sci. 17, 461 (1977)

42 H.P.Sattler, K.Drefahl, R.Weidemann
KfK, Primärberichte 1-5 (1978-89)

43 M.M.Lorrengel, J.W.Schultze
Electrochim.Acta 21, 957 (1976)

44 K.Siegbahn u.a.
"Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy"
Almquist und Wiksells, Uppsala (1967)

45 [illegible]
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1980)

46 C.D.Wagner, W.M.Riggs, G.E.Muilenberg(Ed)
"Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroskopy"
Perkin-Elma, Minnesota (1978)

47 S.P.Wolsky, A.W.Czanderna
in "Methods of Surface Analysis"
Elsevier Scent.Publ.Comp., Oxford (1975)

48 W.J.James, M.E.Straumanis
in "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" 4, 305 (1976)
A.J.Bard(Ed), M.Dekker Inc., New York

49 Landolt - Börnstein
Springer-Verlag, Berlin (1961)

50 M.E.Sibert
J.Electrochem.Soc. 110, 65 (1963)

51 K.J.Vetter
Electrochim.Acta 16, 1923 (1971)

52 C.J.Dell´Oca, D.L.Pulfrey, L.Young
Physics of Thin Films 6, 1 (1971)

53 D.A.Vermilyea
in "Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering", 3, 211 (1963)
P.Delahay, C.W.Tobias(Ed.), Wiley, New York (1963)

54 N.Cabrera, N.F.Mott
Rep.Progr.Physics 12, 163 (1949)

55 E.N.Paleolog, A.Z.Fedotova, V.D.Fityulina
Elektrokhimiya 4,625 (1968)

56 C.K.Dyer, J.S.L.Leach
J.Electrochem.Soc. 125, 1032 (1978)

57 G.Blondeau, M.Froelicher, M.Froment, A.Hugot-Le Goff
Proceedings, ISE-Meeting, Dubrovnik (1981)

58 G.Blondeau, M.Froelicher, M.Froment, A,Hugot-Le Goff
J.Microsc.Spectrosc.Electron. 2, 27 (1977)

59 E.Brauer, B.Schurich
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 85, 313 (1981)

60 P.J.Boddy
J.Electrochem.Soc. 115,199 (1968)

61 Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, Cleveland Ohio (1981)

62 U.Stimming
Dechema Monographie 90, 259 (1981)

63 R.G.Breckenridge, W.R.Hosler
Phys.Review 91, 793 (1953)

64 E.C.Dutoit, F.Cardon, F.Kerchove, W.P.Gomes
J.Appl.Electrochem. 8, 247 (1978)

65 D.J.Boddy
J.Electrochem.Soc. 115, 199 (1968)

66 J.W.Schultze, U.Stimming, J.Weise
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 86, 276 (1982)

67 A.K.Ghosh, F.G.Wakin, R.R.Addiss
Physical Rev. 184, 979 (1969)

68 J.W.Dewald
Bell System Techn.J, 39, 615 (1960)

69 J.F.Dewald
J.Phys.Chem.Solids 14,155 (1960)

70 J.F.Dewald
Bell System Techn.J. 39, 615 (1960)

71 J.F.Dewald
in "The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors"
Wiley, New York (1960)

72 K.Bohnenkamp, H.J.Engell
Z.Elektrochem. 61, 1184 (1957)

73 W.Schottky
Z.Physik 113, 367 (1939)

74 B.Pettinger, H.-R.Schöppel, T.Yokoyama, H.Gerischer
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 78, 1024 (1974)

75 R.DeGryse, W.P.Gomes, F.Cardon, J.Yennik
J.Electrochem.Soc. 122, 711 (1975)

76 R.Memming, F.Möllers
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 76, 475 (1972)

77 D.Stützle, K.E.Heusler
Zeits.Phys.Chem.N.F. 65, 201 (1969)

78 S.Kielich
Special Period.Rev.,Vol.1(1966-71)
M.Davies (Ed), The Chemical Soc.,London (1972)

79 P.Schulze
Dissertation, Universität Clausthal (1973)

80 T.P.Pearsall
App.Phys. 3, 1837 (1970)

81 E.C.Dutoit,R.L.van Meirhaeghe, F.Gomes, W.P.Cardon
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 79, 1206 (1975)

82 R.N.Noufi, P.A.Kohl, S.N.Frank, A.J.Bard
J.Electrochem.Soc. 125, 246 (1978)

83 F.Moellers, H.J.Tolle, R.Memming
J.Electrochem.Soc. 121, 1160 (1974)

84 D.Laser, M.Yaniv, S.Gottesfeld
J.Electrochem.Soc. 125, 358 (1978)

85 P.Bindra, H.Gerischer, D.M.Kolb
J.Electrochem.Soc. 124, 1012 (1977)

86 M.Fleischmann, H.R.Thirk
in"Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" 3, 123 (1963)
P.Delahey, C.W.Tobias (Ed), Intersci.,New York (1963)

87 D.Dickertmann, J.W.Schultze, K.J.Vetter
J.Electroanal.Chem. 55, 429 (1974)

88 W.Franz
Handbuch der Physik, XVII, 155 (1956)
Springer, Berlin (1956)

89 G.Krüger
Bosch Techn.Berichte 2, 55 (1967)

90 D.A.Vermilyea
J.appl.Phys. 27, 963 (1956)

91 G.P.Klein
J.Electrochem.Soc. 113, 345 (1966)

92 D.E.Eastmann, J.L.Freeouf
Phys.Rev.Lett. 34, 1642 (1975)

93 G.Krüger
Electrochim.Acta 13, 1389 (1968)

94 R.Memming
Surface Sci. 2, 436 (1964)

95 S.K.Vidyarthi, N.R.Bharucha
J.Electrochem.Soc. 128, 2047 (1981)

96 K.W.Frese, M.J.Madou, S.R.Morrison
J.Electrochem.Soc 128, 1939 (1981)

97 J.J.Kelly, J.K.Vondeling
J.Electrochem.Soc. 122, 1103 (1975)

98 L.A.Harris, M.E.Gerstner, R.H.Wilson
J.Electrochem.Soc. 124, 1511 (1977)

99 R.H.Wilson, L.A.Harris, M.E.Gerstner
J.Electrochem.Soc. 124, 1233 (1977)

100 H.Gerischer, B.Pettinger, M.Lübke
in" Proc.Symp.on Electrocatalysis"
J.Electrochem.Soc. 162 (1974)

101 M.Henzler
in "Festkörperprobleme", XI, 187 (1971)

102 K.L.Chopra
"Thin Film Phenomena" 1, 479 (1969)
McGraw Hill, New York (1969)

103 L.Young
Trans.Faraday Soc. 55, 842 (1959)

104 J.W.Schultze
Proceedings of the 3.Intern.Sommer School
Ohrid, 1979

105 J.G.Simmons
J.appl.Phys. 34, 1763 (1963)

106 W.Schottky
Z.Physik 118, 539 (1942)

107 G.Krüger
Bosch Techn.Ber. 1, 51 (1965)

108 R.H.Good, E.W.Müller
in "Handbuch der Physik" XXI, (1956)

109 W.Schmickler
J.Electroanal.Chem. 82, 65 (1977)

110 H.Gerischer, M.Lübke
Z.Physik.Chem.N.F. 98, 317 (1975)

111 A.I.Braunstein, M.Braunstein, G.S.Picus
Appl.Phys. Lett. 8, 95 (1966)

112 Z.Burshtein, J.Levinson
Phys.Rev. 12, 3453 (1975)

113 G.A.Dorsey
J.Electrochem.Soc. 116, 466 (1969)

114 K.H.Gundlach, J.Kadlec
Appl.Phys.Lett. 20, 445 (1972)

115 K.H.Gundlach, J.Kadlec
Thin Solid Films 28, 107 (1975)

116 K.H.Gundlach, J.Kadlec
Thin Solid Films 38, 61 (1976)

117 B.Korneffel, W.Ludwig
Phys.Stat.Sol. 8,149 (1971)

118 C.A.Mead
J.Appl.Phys. 32, 646 (1971)

119 S.R.Pollack, C.E.Morris
J.Appl.Phys. 35, 1503 (1964)

120 H.Albrecht, G.Keller, F.Thieme
Surface Sci. 69, 677 (1977)

121 N.I.Jaeger, G.P.Klein, B.Myrvagnes
J.Electrochem.Soc. 119, 1531 (1972)

122 C.L.Standley, L.I.Maissel
J.Appl.Phys. 35, 1530 (1964)

123 B.Jankowski
Thin Solid Films 34, 69 (1976)

124 Y.Katsuta, A.E.Hill, A.M.Phahle, J.H.Calderwood
Thin Solid Films 18, 53 (1973)

125 M.Yamazaki, H.Nozaki
Jap.J.Appl.Phys. 10, 1529 (1971)

126 M.Gvishi
Thin Solid Films 35, L1 (1976)

127 C.A.Mead, E.H.Snow, B.E.Deal
Appl.Phys.Lett. 9, 53 (1966)

128 W.Zinn
Zeits.Angew.Phys. 16, 115 (1963)

129 C.K.Campell, C.H.Morgan
Thin Solid Films 26, 213 (1975)

130 R.W.Gurney
Proc.Roy.Soc. A134, 137 (1931)

131 R.A.Marcus
Ann.Rev.Phys.Chem. 15, 155 (1964)

132 V.G.Levich
in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" 4, 249 (1966) , New York

133 R.R.Dogonadze
"Reactions of Molecules at Electrodes"
London, 1971

134 H.Gerischer
Z.Physik.Chem.NF 26, 223 (1960)

135 H.Gerischer
Z.Physik.Chem.NF 26, 325 (1960)

136 H.Gerischer
Z.Physik.Chem.NF 27, 48 (1971)

137 R.K.Sen, E.Yeager, W.E.O´Grady
Ann.Rev.Phys.Chem. 26, 287 (1975)

138 P.Kohl
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1978

139 R.Memming
in "Electroanalytical Chemistry" 11, 1 (1979)
A.J.Bard (Ed.)

140 H.Gerischer
in "Phys.Chem.An Advanced Treatuse" IXa, 463 (1970)
Acad.Press, New York (1970)

141 J.W.Schultze, U.Stimming
Z.Physik.Chem.NF 98, 285 (1975)

142 K.J.Vetter, J.W.Schultze
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 77, 945 (1973)

143 R.Gomer, G.Tryson
J.Chem.Phys. 66, 4413 (1977)

144 R.Memming, F.Möllers
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 76, 475 (1972)

145 J.G.Bendoraitis, R.E.Salomon
J.Phys.Chem. 69, 3666 (1965)

146 S.Mohr
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1981

147 J.W.Schultze, S.Mohr
Dechema Monographie 90, 231 (1981)

148 E.C.Dutoit, F.Cardon, W.P.Gomes
Ber.Bunsenges.Phy.Chem.80,475(1976)

149 S.N.Frank, A.J.Bard
J.Am.Chem.Soc. 24, 7427 (1975)

150 W.Schmickler, J.W.Schultze
in"Modern Aspects of Electrochemistry", 15 in Vorb.

151 A.C.Makrides
J.Electrochem.Soc 111, 392 (1964)

152 G.A.Acket, J.Vogler
Physica 30, 1667 (1964)

153 J.Bloem
Philips Res.Rep. 28, 596 (1973)

154 G.H.Jonker, S.v.Houten
in "Halbleiterprobleme" VI, 119 (1961)

155 B.Kraeutler, A.Bard
J.Am.Chem.Soc. 100, 2239 (1978)

156 S.Trasatti
in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"
H.Gerischer, C.W.Tabias (Ed), Vol 10, Wiley (1974)

157 D.Galizzioli, S.Trasatti
Electroanal.Chem.Interf.Electrochem. 44, 367 (1973)

158 H.B.Michaelson
in"Handbook of Chemistry and Physics"
Vol. 61, E83 (1982)

159 A.M.Kuznetsov, R.R.Dogonadze
Isv.Akad.Nauk.SSSR,Ser.Khim. 2140 (1964)

160 J.W.Schultze
Proceed.Met.Cor.1,1 (1981)

161 R.V.Moshtev
Electrochim.Acta 16, 2039 (1971)

162 F.P.Bowden
Proc.Roy.Soc. A106, 107 (1930)

163 D.A.Vermilyea
J.Electrochem.Soc. 115, 177 (1968)

164 W.Schmickler, U.Stimmming
Thin Solid Films 75, 331 (1981)

165 H.Gerischer, I.Mattes
Z.Physik.Chem.NF 52, 60 (1967)

166 F.D.Quarto, K.Dobelhofer, H.Gerischer
Electrochim.Acta 23, 195 (1978)

167 J.Wulff (Ed)
"The Structure and Properties of Materials",Vol.II
J.Wiley, New York (1966)

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten:	Christian Bartels, geb. 8.11.1952 in Berlin, Eltern: Walter Bartels (Beamter) und Erika Bartels, seit Feb.1980 verheiratet mit Christine Maiwald-Bartels	
Schulen:	6.Grundschule Berlin Steglitz	1960 - 65
	Friedrich-Beyer-Oberschule	1965 - 72
	Fichtenberg Gymnasium	1969 - 72
	Allgemeine Hochschulreife	Jan. 1972
Studium:	Chemie an der Freie Universität Berlin	ab SS 1972
	Vordiplom	Aug. 1974
	Mündliche Diplomprüfung	1977
	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie unter Anleitung von Prof.Dr.J.W.Schultze	
	Abschluß des Hauptdiploms	März 1979
	Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.Schultze	1979
Lehr-und Forschungstätigkeit:	Tutor an der FU-Berlin	1974 - 77
	Mitarbeiter im Forschungsprojekt	1977 - 79
	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungsprojekt "Oberflächeneigenschaften von Ti und Hf"	1979 - 81
	Wechsel an die Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie (Lehrstuhl Prof.Schultze)	1981
	Verwalter einer Assistentenstelle an der Universität Düsseldorf.	seit 1981

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353